



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 41 01 158 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 01 158.9  
22 Anmeldetag: 14. 1. 91  
43 Offenlegungstag: 16. 7. 92

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 L 63/00  
C 08 K 5/20  
C 08 L 33/14  
C 08 L 33/24  
C 08 G 59/44  
C 08 G 59/68  
C 09 D 163/00  
C 09 D 5/44  
C 09 D 5/46  
C 09 D 133/14  
C 09 D 133/24  
// C 08 J 3/24 (C 08 K  
5/20, 5:3492) C 08 J  
9/04

DE 41 01 158 A 1

71 Anmelder:  
Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP  
72a Vertreter:  
Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ninnemann, D.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 1000 Berlin

72 Erfinder:  
Grahe, Gerwald F., Dipl.-Chem. Dr.; Lachowicz,  
Artur, Dipl.-Chem. Dr.; Fromme, Roland, Dipl.-Ing.  
(FH), 1000 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische, daraus hergestellte Formkörper und Beschichtungen

Die Erfindung betrifft wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,
- b) mindestens einer Carbamatverbindung der Formeln I, II, III oder IV, wie sie aus dem Anspruchsbegehren zu entnehmen ist,

c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsgemische werden für chemikalienbeständige Beschichtungen, als vernetzte, nicht mehr lösliche und nicht schmelzbare Formkörper, zur Herstellung kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlacke, zur Herstellung von Pulverlacken und Autolacken verwendet.

DE 41 01 158 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft warmehärtbare Reaktionsharzgemische, daraus hergestellte Formkörper und Beschichtungen.

Wärmehärtende Harzgemische, die bei erhöhter Temperatur vernetzte Systeme bilden, sind in großer Zahl bekannt.

Lackbindemittel, die Carbamatgruppen — insbesondere Hydroxyalkylcarbamaterivate — enthalten, sind ebenfalls bekannt und werden relativ häufig eingesetzt.

Die Funktion der verwendeten Carbamatverbindungen ist dabei recht unterschiedlich.

So sind zahlreiche Bindemittel für Beschichtungen beschrieben, die niedermolekulare Hydroxyalkylcarbamate enthalten. Solche Systeme bilden beispielsweise den Gegenstand von USP 45 20 167, EP 2 12 380, EP 3 02 222, WO 87/00 851 bzw. WO 88/02 766. Ähnliche thermisch härtende Mischungen beschreibt W. J. Blank [J. Coat. Technol. 60 (1988), Nr. 764, 43; und Proc. Water-Borne Higher-Solids Coatings Symp., New Orleans 1989, 332]. Alle genannten Arbeiten befassen sich mit Lackbindemitteln, die grundsätzlich über die Reaktion zwischen hydroxyfunktionellen Polymeren und Aminharz- bzw. Isocyanatvernetzern aushärten; die verwendeten niedermolekularen Hydroxyalkylcarbamate werden lediglich als Reaktivverdünner eingesetzt und nehmen an der eigentlichen Vernetzungsreaktion nicht teil.

Eine andere Gruppe von carbamathaltigen Bindemitteln stellen polyfunktionelle Hydroxyalkylcarbamate dar, die ebenfalls zum bekannten Stand der Technik gehören. In solchen Bindemitteln ist die Hydroxyalkylurethan-Funktion an ein polymeres System gebunden. In erster Linie handelt es sich hierbei um

a) modifizierte Aminharze oder Mischungen mit Melaminharzen (z. B. EP 1 52 820, EP 2 45 700, EP 2 45 701, EP 2 46 483, EP 2 57 848),

b) Acrylharze mit wenigstens zwei Hydroxyalkylcarbamatgruppen (z. B. EP 1 52 820, USP 47 58 632),

c) polyfunktionelle Hydroxyethylcarbamate auf Basis von Amidoaminen (z. B. USP 45 88 783),

d) modifizierte Epoxidharze (z. B. EP 1 19 769, DE-OS 33 11 517, DE-OS 33 11 518, USP 44 84 994).

Alle Hydroxyalkylcarbamate dieser Gruppe werden als aktivierte hydroxyfunktionelle Polymere eingesetzt. Bei erhöhter Temperatur vernetzen sie mit üblichen Aminharzvernetzern, z. B. mit Melaminharzen. Unter geeigneter Katalyse sind diese Harze auch zur Selbstvernetzung fähig.

Ähnliche Funktionen erfüllen in härtbaren Lacksystemen Hydroxyalkylurethane aus niedermolekularen Di- oder Polyaminen und Ethylen- bzw. Propylencarbonat (z. B. V. V. Mikheev und Mitarb., Lakokras. Mater. Ikh. Primenen. 1983, Nr. 6, 5; G. G. Parekh, Proc. Water-Borne Higher-Solids Coatings Symp., New Orleans 1987, 492), die ebenfalls zur Vernetzung mit polyfunktionellen Hydroxyverbindungen eingesetzt werden.

Es ist auch bekannt, daß Carbamate mit Epoxidgruppen reagieren können. Y. Iwakura und S. Izawa beschreiben Umsetzungen von N-Arylurethanen mit Arylglycidylethern [J. Org. Chem. 29 (1964), 379; J. Polym. Sci. A-14 (1966), 751]. Beim Einsatz bifunktioneller Ausgangsverbindungen ist die Herstellung von linearen Polymeren möglich. Nach mehreren Versuchen mußte dabei festgestellt werden, daß N-Alkylcarbamate diese Reaktion nicht eingehen.

Lineare Polymere aus bifunktionellen Epoxiden und bifunktionellen Carbamaten erhielten Z. N. Pazenko und Mitarb. [Sintez i fizikochimija polimerow 7 (1970), 42; 8 (1971), 45]. Auch in diesen Fällen wurden N-Arylcarbamate verwendet. Die erhaltenen Polymere weisen niedrige Molekulargewichte auf, sind leicht schmelzbar und in den meisten polaren Lösungsmitteln gut löslich.

Die gleichen Autoren beschreiben darüber hinaus [Sintez i fizikochimija polimerow 6 (1970), 42], daß unter scharfen Reaktionsbedingungen (ca. 1–2 Stunden bei ca. 160°C) auch unsubstituierte aliphatische Carbamate zur Reaktion mit Epoxiden gebracht werden können. Dabei werden ebenfalls leicht schmelzende und gut lösliche — also lineare — Polymere mit niedrigem Molekulargewicht erhalten.

Vernetzende Systeme aus Hydroxyethylurethanen und Epoxidharzen erhielten G. Rokicki und R. Lazinski [Angew. Makromol. Chem. 170 (1989), 211]. Epoxide werden dabei mit aliphatischen Polyaminen (z. B. Triethylentetramin) vernetzt, welche zum Teil mit cyclischen Carbonaten modifiziert wurden. Die modifizierten Polyamine enthalten Hydroxyethylurethan-Gruppen, gleichzeitig jedoch noch ausreichende Mengen an reaktiven aliphatischen H-N-Funktionen, über die die eigentliche Vernetzungsreaktion — bei Raumtemperatur — abläuft. Es handelt sich in diesem Fall um klassische Epoxidhärtung mit aliphatischen Polyaminen; die Hydroxyalkylurethan-Gruppen dienen nur zur Verbesserung der Eigenschaften der erhaltenen Produkte, ohne an der Vernetzungsreaktion im engeren Sinne beteiligt zu sein.

Versuche zur Herstellung von dreidimensionalen Netzwerken aus polyfunktionellen Epoxiden (Epoxyacrylate) und bifunktionellen Hydroxyalkylcarbamaten beschreiben V. V. Mikheev und Mitarb. [Lakokras. Mater. Ikh. Primenen. (1987), Nr. 5, 13; (1987), Nr. 6, 26]. Es scheint, daß man hier mit einer Reaktion zwischen den Epoxidgruppen und den Hydroxyurethanfunktionen zu tun hat, da die resultierenden Produkte vernetzt sind. Die Vernetzungsreaktion — die durch zinnorganische Verbindungen katalysiert wird — erfordert allerdings hohe Temperaturen von ca. 160 bis 180°C und recht lange Reaktionszeiten (bis zu 2 Stunden und mehr). Unter diesen sehr scharfen Bedingungen beobachtet man häufig unerwünschte Zersetzungsprozesse des polymeren Systems, z. B. eine deutliche Vergilbung bei Einbrennlacken.

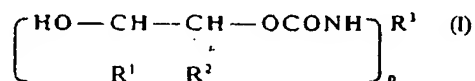
Der bekannte Stand der Technik bietet also keine bequeme Möglichkeit zur Herstellung von vernetzten Systemen aus Epoxidharzen und Carbamaten, insbesondere Hydroxyalkylurethanen bzw. deren Derivaten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, diesen Nachteil des Standes der Technik zu beheben und eine neue Art von in der Wärme vernetzungsfähigen Reaktionsharzgemischen bereitzustellen, welche aus Epoxiden und Carbamaten, insbesondere Hydroxyalkylcarbamaten, bestehen und zur Herstellung von Formkörpern oder

als organisch gelöste oder in Wasser gelöste bzw. emulgierte Einbrennlacke oder Pulverlacke eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,
- b) mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel I,



wobei

$\text{R}^1, \text{R}^2$  — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe,

$\text{R}^3$  — ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe oder einen zwei- oder dreiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,

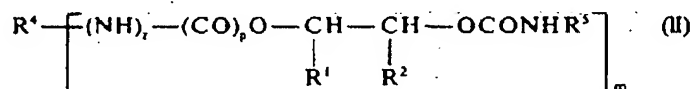
$n = 1, 2$  oder 3 bedeuten,

c) mindestens einem basischen Katalysator, und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,
- b) mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel II,



wobei

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$  — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe,

$\text{R}^4$  — ein Wasserstoffatom, einen ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,

$p = 0$  oder 1,

$z = 0$  oder 1 mit der Maßgabe, daß  $p \geq z$ ,

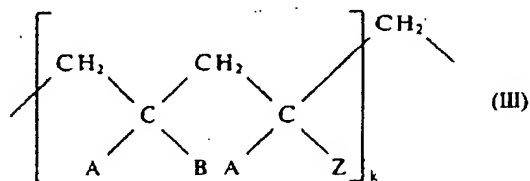
$m = 1, 2, 3$  oder 4 bedeuten,

c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Gegenstand der Erfindung sind auch wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

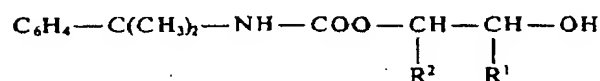
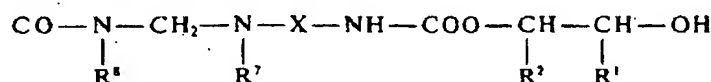
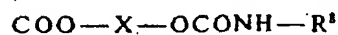
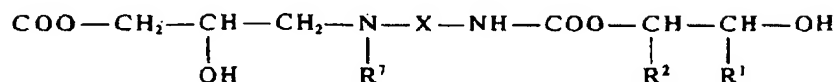
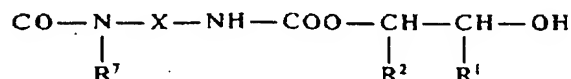
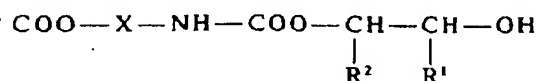
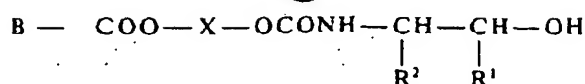
- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,
- b) mindestens einem Acrylcopolymeren der allgemeinen Formel III mit mindestens zwei Carbamat-Gruppen pro Makromolekül im Durchschnitt,



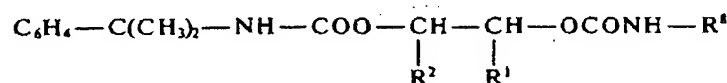
wobei

$\text{A} = \text{R}^6, \text{COOR}^6$  oder  $\text{CH}_2\text{COOR}^6$ ,

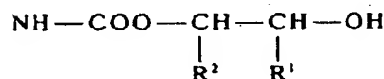
$\text{R}^6$  — ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen,



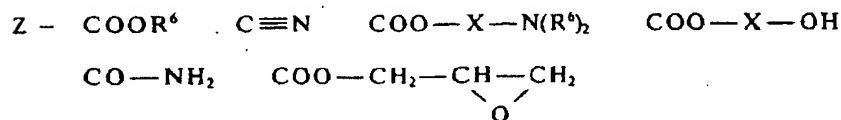
oder



X — einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder etheraliphatischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,  
 R<sup>7</sup> — ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit einer weiteren HO-Gruppe und/oder



R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe.

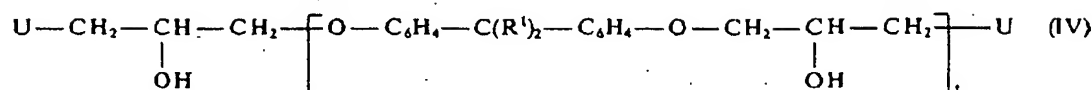


oder

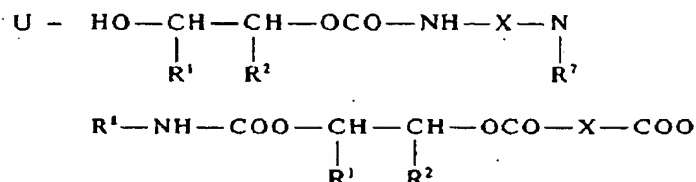
gegebenenfalls alkylsubstituierte Phenylgruppen,  
 k — 5 bis 200 bedeuten, und  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorher angegebene Bedeutung haben,  
 c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne  
 d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Gegenstand der Erfindung sind auch wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,
- b) mindestens einem Polymeren der allgemeinen Formel IV,



wobei



oder



$t = 2$  bis 10 bedeuten, und

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^7$  und  $\text{X}$  die vorher angegebene Bedeutung haben,

c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Gegenstand der Erfindung sind auch vernetzte, nicht mehr lösliche und nicht schmelzbare Formkörper, die aus den erfindungsgemäßen wärmehärtenden Reaktionsharzgemischen durch Erwärmen auf Temperaturen bis 300°C unter vorhergehender oder gleichzeitiger Formgebung erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch vernetzte, chemikalienbeständige Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen nach vorhergehender Auftragung auf die zu beschichtenden Objekte durch Einbrennen bei Temperaturen zwischen 80°C und 240°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 180°C, insbesondere zwischen 120°C und 160°C erhalten werden.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden, mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindungen kann es sich einerseits um definierte niedermolekulare polyfunktionelle Epoxide handeln, z. B. Glycidylether mono- oder polyfunktioneller Alkohole bzw. Phenole, wie 1,2-Ethylenglykoldiglycidylether, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykoldiglycidylether, 1,2-, 1,3- bzw. 1,4-Butandiolglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexylenglykoldiglycidylether, Dimethylcyclohexandiolglycidylether, Glycerintriglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Pentaerythrittriglycidylether, Pentarythrittriglycidylether, Dibromneopentylglycidylether, Sorbitolglycidylether, Resorcindiglycidylether, Brenzcatechindiglycidylether, Hydrochinondiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Bisphenol-S-diglycidylether, Glycidylester polyfunktioneller Carbonsäuren wie Diglycidyladipat, Diglycidylsebacat, Diglycidylphthalat, aliphatische bzw. cycloaliphatische Epoxide wie Butadiendiepoxyd, Vinylcyclohexendiepoxyd, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-(3,4-epoxy)-cyclohexancarboxylat (Degacure K 126, Degussa), Homo- oder Copolymerisate epoxidhaltiger Monomere wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Diglycidylitaconat, Alkylmonoglycidylitaconat, Alkylmonoglycidylmaleinat, Glycidylcrotonat, Butadienmonoepoxyd, Vinylcyclohexenepoxyd, Vinylstyrolepoxyd, Di- oder Triglycidylether oligomerer Di- bzw. Triole wie Polyoxypropylendiglycidylether, Polyoxypropylentriglycidylether, Polytetramethylenoxiddiglycidylether, Triglycidylisocyanurat bzw. Polyglycidylisocyanurat, aromatische Glycidylaminoderivate wie Diglycidylanilin, Tetraglycidylanilin.

Auch polymere Stoffe mit im Durchschnitt pro Makromolekül wenigstens zwei Epoxidgruppen können bevorzugt nach der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, z. B. übliche Kondensationsharze aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, F oder S, Epoxy-Phenol-Novolake, Epoxy-Bisphenol-Novolake, Polypropylenoxiddiglycidylether, Polytetramethylenoxiddiglycidylether, Polyoxypropylentriglycidylether, cycloaliphatisches Epoxidharz Degacure K 126 (Degussa).

Als Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I können gemäß der vorliegenden Erfindung Umsetzungsprodukte aus organischen Isocyanaten mit 1,2-Glykolen verwendet werden. Als Isocyanate können dabei Substanzen mit recht unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden, z. B. Isocyan säure, monofunktionelle aliphatische Isocyanate wie Methylisocyanat, Ethylisocyanat, Propylisocyanat, Butylisocyanat oder Cyclohexylisocyanat, aromatische Monoisocyanate wie Phenylisocyanat, Naphthylisocyanat oder substituierte Phenyl- bzw. Naphthylisocyanate, aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat, Cyclohexan-diisocyanat oder hydriertes Diphenylmethandiisocyanat, aromatische Diisocyanate wie Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Naphthalendiisocyanat oder Triphenylmethantriisocyanat.

Aber auch Umwandlungsprodukte der polyfunktionellen Isocyanate, welche nach der Umwandlung noch freie Isocyanatgruppen, aufweisen, wie z. B. trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, di- bzw. trimerisiertes Isophorondiisocyanat, biuretomodifiziertes Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat-Isocyanurat, Toluylendiisocyanat-Trimethylolpropan-Addukt usw. können vorteilhaft zur Herstellung von Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I herangezogen werden.

Bei der Reaktion von genannten mono- bzw. polyfunktionellen Isocyanaten mit Glykolen, bei der Carbamat-

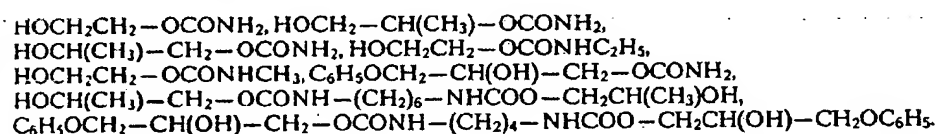
verbindungen der allgemeinen Formel I entstehen, können zahlreiche 1,2-Glykole eingesetzt werden. Als Beispiele für besonders gut geeignete Verbindungen können Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,2-Hexylenglykol, 3-Chlor-1,2-propandiol, 1-Phenoxy-2,3-propandiol, Phenylethylenglykol, 1-Allyloxy-2,3-propandiol, 1-Butoxy-2,3-propandiol, Glycerinmonocarboxylate, wie 1-Acetoxy-2,3-propandiol, 1-Methacryloxy-2,3-propandiol usw. dienen.

Besonders geeignet bei Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung als Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I sind Reaktionsprodukte aus Ammoniak bzw. mono-, di- oder trifunktionellen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminen mit fünfgliedrigen cyclischen Estern der Kohlensäure. Als cyclische Carbonate können bei dieser Reaktion verschiedenartigste Dioxolanone eingesetzt werden, wie z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 1,2- bzw. 2,3-Butylencarbonat, Phenylethylencarbonat. Besonders vorteilhaft können dabei cyclische Carbonate verwendet werden, die aus entsprechenden 1,2-Epoxiden durch katalytische Anlagerung von Kohlendioxid hergestellt werden können, z. B. Butyloxymethylethylencarbonat, Phenoxy-methylethylencarbonat, Allyloxymethylethylencarbonat, Glycerincyclocarbonatmethacrylat, Chlormethylethylencarbonat, Cyclocarbonat aus Cardura E 10 und CO<sub>2</sub> usw.

Auch die Auswahl der Amine, die bei der Umsetzung mit cyclischen Carbonaten Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I liefern können, ist recht groß. Besonders vorteilhaft können Ammoniak, aliphatische Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Cyclohexylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, Dodecandiamin, hydriertes Diphenylmethandiamin, Phenylendiamin, Toluyldiamin, Diphenylmethandiamin, Etherpolyamine wie 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, Bis(3-aminopropyl)-polytetrahydrofurane, Jeffamine (Handelsprodukte der Firma Texaco), Amidoamine, wie Adipinsäure-bis-(2-aminoethyl)-amid, Secacinsäure-bis-(2-aminoethyl)-amid usw. eingesetzt werden.

Der Einsatz von Gemischen aus zwei oder mehreren Carbamaten, die nach der gleichen oder verschiedenen Methoden hergestellt werden, aber sämtlich die allgemeine Formel I aufweisen, kann bei der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft sein.

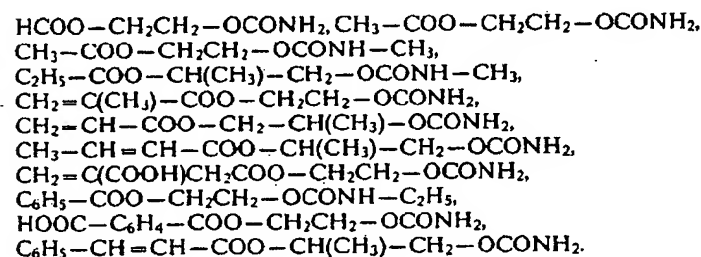
Als Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I können bevorzugt primäre oder sekundäre Carbamate eingesetzt werden, z. B.



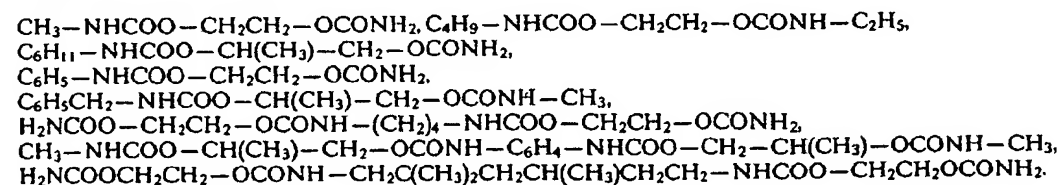
Als Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel II können zahlreiche Ester oder Urethane der als Alkohole zu betrachtenden Hydroxycarbamate der Formel  $\text{HO}-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{OCONHR}^3$  – also Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I, wobei  $n = 1$  ist – zum Einsatz kommen.

Es kann sich dabei um Derivate mono-, di- oder trifunktioneller Säuren bzw. Isocyanate handeln.

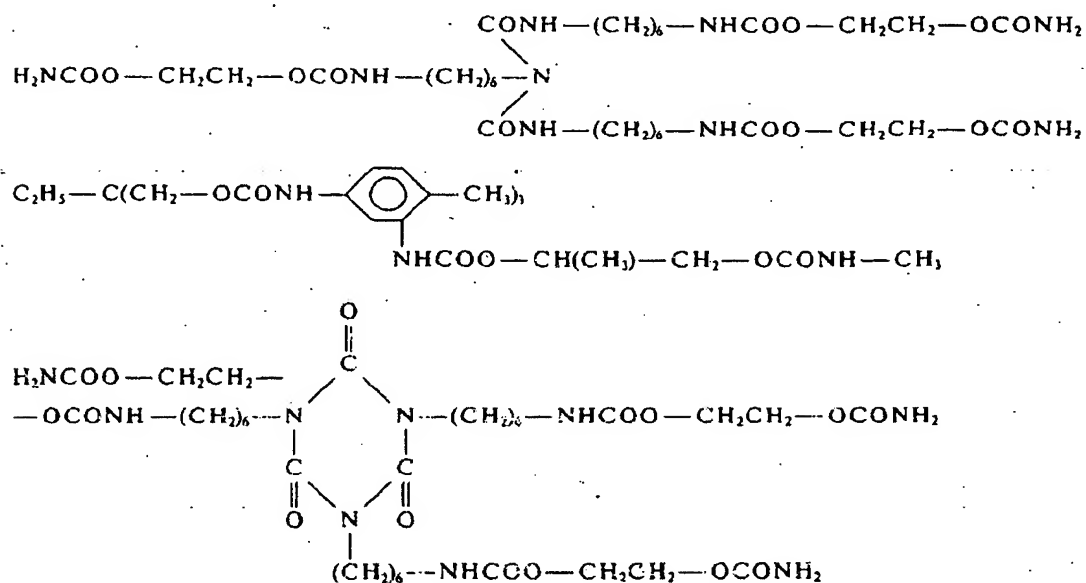
Besonders gut geeignet als Ester ( $z = 0$  in der allgemeinen Formel II) sind Formiate, Acetate, Propionate, Acrylate, Methacrylate, Crotonate, Maleinate, Itaconate, Benzoate, Phenylacetate, Phthalate, Trimellitate, Pyromellitate und Cinnamate, z. B.



Besonders gut geeignet als Urethane ( $z = 1, p = 1$  in der allgemeinen Formel II) sind Derivate von Monoisocyanaten, wie Methylisocyanat, Ethylisocyanat, Butylisocyanat, Hexylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, substituierte Phenylisocyanate, Benzylisocyanat, Naphthylisocyanate oder auch polyfunktionelle Isocyanate, wie 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Toluyldiisocyanate, Diphenylmethandiisocyanate oder Naphthalendiisocyanate, z. B.

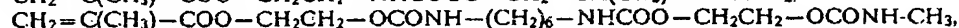
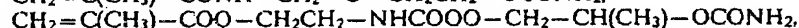
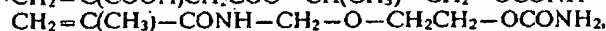
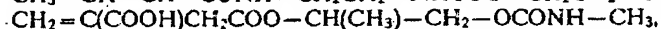
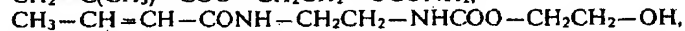
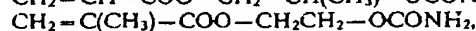
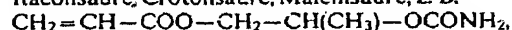


Aber auch Umwandlungsprodukte der polyfunktionellen Isocyanate, welche nach der Umwandlung noch freie Isocyanatgruppen aufweisen, wie z. B. trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, di- bzw. trimerisiertes Isophorondiisocyanat, biuretmodifiziertes Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat-Isocyanurat, Toluylendiisocyanat-Trimethylolpropan-Addukt usw. können vorteilhaft zur Herstellung von Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel II herangezogen werden, z. B.

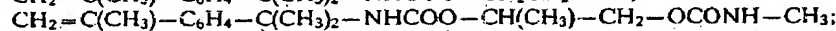
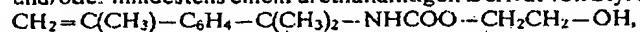


Bei den Acrylpolymeren gemäß der allgemeinen Formel III handelt es sich um Copolymere aus

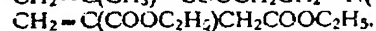
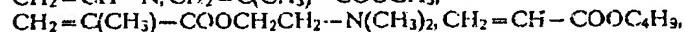
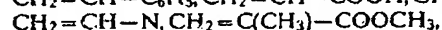
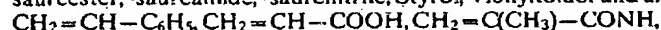
a) mindestens einem urethanhaltigen Monomeren, wie Ester oder Amide der Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, z. B.



und/oder mindestens einem urethanhaltigen Derivat von Styrol bzw. alpha-Methylstyrol, z. B.



b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der üblichen, bei der Herstellung von Acrylharzen verwendeten Monomere, wie Acryl- oder Methacrylsäure, gegebenenfalls substituierte Acryl- bzw. Methacrylsäureester, -säureamide, -säurenitrile, Styrol, Vionyltoluol und andere, z. B.



Die Copolymere gemäß allgemeiner Formel III werden bevorzugt durch radikalische Copolymerisation hergestellt. Als Initiatoren der Polymerisation sind die bekannten Peroxidverbindungen, wie Dialkylperoxide, Alkylhydroperoxide, Diacylperoxide bzw. Ester der Peroxycarbonsäuren, die bekannten Azoinitiatoren oder die üblichen Redox-Initiator-Systeme besonders gut geeignet. Mehrere Substanzen der angeführten Stoffklassen sind als Polymerisationsinitiatoren bekannt (z. B. F. Runge und E. Taeger, "Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe", Akademie-Verlag Berlin, 1976).

Die Herstellung der Copolymeren der allgemeinen Formel III kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Besonders geeignet sind dabei die Methoden der Substanz- oder Massepolymerisation, der Lösungs- oder der Suspensions- oder der Emulsionspolymerisation.

Bei der Herstellung der Acrylcopolymere der allgemeinen Formel III mittels Lösungspolymerisation werden als Lösungsmittel die bekannten Substanzen eingesetzt. Besonders geeignet sind dabei solche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe (z. B. Heptan, Toluol, Xylol), Ester (z. B. Ethyl- oder Butylacetat, Ethylpropionat), Alkohole (z. B. Butanol), Ketone (z. B. Methyläthylketon, Methylisobutylketon), Ether (z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykoldimethyl- bzw. -diethylether, Diethylenglykoldimethyl- oder -diethylether), Alkylglykole (z. B. Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Methylidiglykol) oder Glykoletherester (z. B. Ethylglykolacetat, Butylidigly-

kolacetat, Methoxypropylacetat). Bei der Polymerisation können sowohl die einzelnen Lösungsmittel als auch ihre Gemische vorteilhaft angewendet werden. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit allgemein bekannten Radikalbildnern. Die Polymerisation zur Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, wobei vorteilhaft im Temperaturbereich zwischen 60°C und 180°C und besonders günstig im Temperaturbereich zwischen 80°C und 140°C gearbeitet wird. Bei der Polymerisation sollte die jeweilige Zersetzungstemperatur der eingesetzten Carbamate (im allgemeinen ca. 140°C bis 180°C) nicht überschritten werden.

Die Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III kann auch mittels Emulsionspolymerisation durchgeführt werden. Diese Arbeitsweise wird besonders dann bevorzugt, wenn angestrebt wird, erfindungsgemäße wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 12 herzustellen. Dabei kommen übliche, allgemein bekannte und bei Emulsionspolymerisation häufig verwendete Polymerisationshilfsstoffe, wie Emulgatoren, wasserlösliche oder wasserunlösliche Polymerisationsinitiatoren, Emulsionsstabilisatoren, Kettenregler, Puffersysteme, Netzmittel, Entschäumer oder Konservierungsmittel zum Einsatz.

Die Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III mittels Emulsionspolymerisation kann sowohl ohne Emulgator als auch in Gegenwart von Emulgatoren durchgeführt werden. Geeignet dafür sind zahlreiche allgemein bekannte Emulgatoren [z. B. I. Piirma (Ed.), Emulsion Polymerization, Academic Press, 1982, S. 221–245], die sowohl kationischer, anionischer als auch nichtionischer Natur sein können.

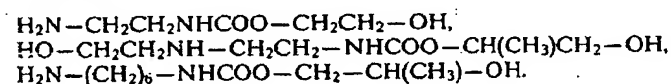
Die Mengen der einzelnen Reaktionskomponenten bei der Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III mittels Emulsionspolymerisation können in breitem Umfang variiert werden, so daß der Polymergehalt der erhaltenen Emulsionen zwischen 5 und 85 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 30 und 60 Gew.-% liegt.

Die Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III mittels Emulsionspolymerisation kann in weitem Temperaturbereich realisiert werden. In Abhängigkeit von der Aktivität des verwendeten Initiatorsystems und des eingesetzten Emulgators oder Emulgatorgemisches kann die Emulsionspolymerisation zwischen 0°C und 100°C, vorteilhaft zwischen 20°C und 80°C ablaufen. Ein Zusatz geringer Mengen an organischen Lösungsmitteln kann sich vorteilhaft auf die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Copolymere der allgemeinen Formel III auswirken, insbesondere bei der nachfolgenden Anwendung der erhaltenen wäßrigen Emulsionen zur Herstellung der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische gemäß Anspruch 3 und bei der Anwendung dieser erfindungsgemäßen Reaktionsharzgemische auf dem Beschichtungs- bzw. Lacksektor.

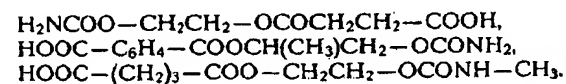
Eine im Hinblick auf die spätere Anwendung der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische besonders interessante Variante der Herstellung von Copolymeren der allgemeinen Formel III liegt vor, wenn neben einem oder mehreren carbamathaltigen Monomeren und anderen gewöhnlich bei der Emulsionspolymerisation in Wasser einsetzbaren Monomeren Substanzen mit basischem bzw. saurem Charakter (z. B. substituierte Aminoalkylacrylate, ungesättigte Säuren, Vinylpyridin usw.) einpolymerisiert werden. Auf diese Weise lassen sich lagerstabile wäßrige Emulsionen herstellen, die Copolymere der allgemeinen Formel III enthalten und zur Herstellung der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische entsprechend Anspruch 3 in wäßriger Emulsion eingesetzt werden können. Die in diesen Emulsionen befindlichen Bindemittel – nach vollständiger oder teilweise Neutralisation – sind elektrisch abscheidbar und können zur Herstellung von Elektrotauchlacken eingesetzt werden.

Das Molekulargewicht der Acrylpolymere gemäß der allgemeinen Formel III kann mit bekannten Methoden gesteuert werden, insbesondere durch Einsatz von Reglern. Besonders gut geeignet sind bekannte Regler auf Mercaptan-Basis, wie Dodecylmercaptane, Mercaptoethanol, Derivate der Mercaptoessig- oder Mercaptopropionsäure.

Bei den Polymeren der allgemeinen Formel IV handelt es sich um Reaktionsprodukte aus Epoxyharzen und reaktiven Carbamatverbindungen, die neben den Urethangruppen noch zusätzlich eine primäre bzw. sekundäre Aminogruppe oder eine Carboxylfunktion besitzen. Diese Carbamatverbindungen sind leicht zugänglich durch die Reaktion von aliphatischen Polyaminen mit stöchiometrischen Mengen oder einem Unterschuß an 2-Oxo-1,3-dioxolanen, bezogen auf die primären Aminogruppen. Es handelt sich hierbei beispielsweise um folgende Produkte:

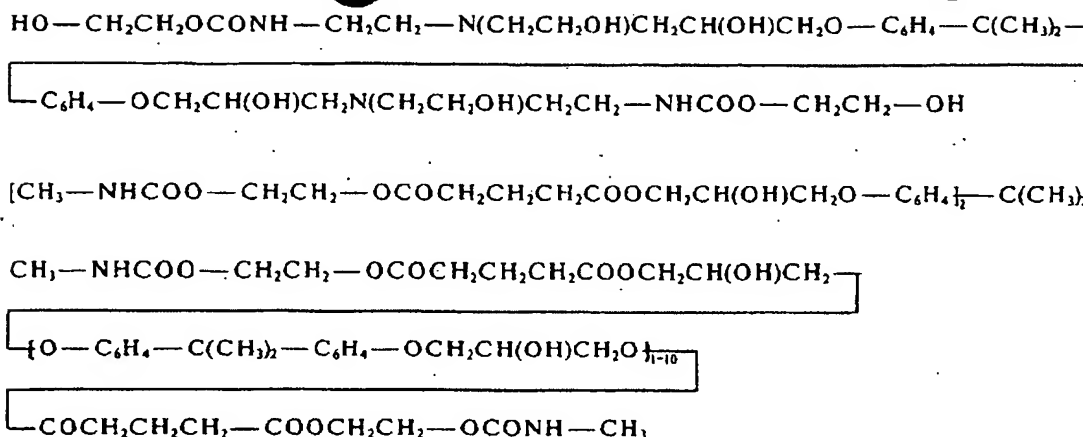


Carbamate, die neben der Urethanfunktion eine Carboxylgruppe tragen, lassen sich sehr einfach durch die Umsetzung von Hydroxyalkylcarbamaten der allgemeinen Formel I (wobei  $n=1$  bedeutet) mit einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid synthetisieren. Dabei entstehen beispielsweise solche Verbindungen wie

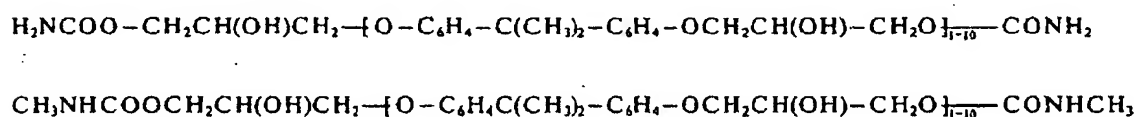


Diese reaktiven Carbamatverbindungen werden über die Amin- bzw. Carboxylfunktion an die Epoxidgruppen der Epoxidharze gebunden. Die Umsetzung der Aminogruppen mit der Oxiranfunktion verläuft dabei leicht bei Raumtemperatur, während die Umsetzung zwischen Carboxyl- und Epoxidgruppen eine erhöhte Temperatur und Anwendung von bekannten Katalysatoren (z. B. Amine, quaternäre Ammoniumsalze, Phosphine, Lewis-Säuren usw.) erfordert. Die bei den Reaktionen gebildeten Polymere gemäß der allgemeinen Formel IV besitzen beispielsweise folgende Struktur:





Eine weitere Gruppe von Polymeren der allgemeinen Formel IV stellen Umsetzungsprodukte aus Dioxolanonendgruppen enthaltenden Polymeren (erhalten aus Epoxidharzen, beispielsweise nach DE-OS 35 29 263 bzw. DE-OS 37 23 782) und Ammoniak oder Aminen dar. Die dabei gebildeten Polymere gemäß der allgemeinen Formel IV besitzen beispielsweise folgende Struktur:



Zur Herstellung erfindungsgemäßer wärmehärtbarer Reaktionsharzgemische ist die Verwendung basischer Katalysatoren notwendig. Vorteilhaft können dabei aliphatische Amine eingesetzt werden, wie z. B. Ethylhexylamin, Dibutylamin, Triethylamin, Tributylamin, Triethanolamin, heterocyclische Amine wie 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, 4-(Dimethylamino)-pyridin, Imidazole, wie 2-Ethyl-4-methylimidazol, Amidine, wie 1,5-Diaza-bicyclo(4,3,0)-non-5-en, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-en, Guanidine, wie 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, quaternäre Ammoniumverbindungen wie Tetramethylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumfluorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumjodid, Hydroxide und Alkoholate der Alkalimetalle, wie Natriumhydroxid, Natriummethoxid, Kalium-tert.-butylat usw. Vorteilhaft kann auch der Einsatz von Gemischen aus zwei oder mehreren geeigneten Katalysatoren sein.

Die in den erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen bei erhöhter Temperatur stattfindende Vernetzung beruht auf einer Reaktion zwischen den Oxirangruppen der eingesetzten Epoxidverbindungen und den Urethangruppen der verwendeten Carbamate der allgemeinen Formel I, II, III bzw. IV. Um diese Vernetzungsreaktion in den wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen ablaufen zu lassen, ist es erforderlich, daß die beiden reaktiven Komponenten — die Epoxid- und die Carbamatverbindung(en) — in einem bestimmten Mengenverhältnis vorliegen. Wesentlich ist dabei ausschließlich das Molverhältnis der reagierenden Gruppen. Die erfindungsgemäßen Reaktionsharzgemische lassen sich thermisch leicht aushärten, wenn das Molverhältnis der reaktiven Gruppen Carbamat/Oxiran zwischen 20 : 1 und 1 : 20, vorteilhaft zwischen 5 : 1 und 1 : 5, vorzugsweise zwischen 3 : 1 und 1 : 3 und insbesondere zwischen 2 : 1 und 1 : 2 beträgt.

Die wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische gemäß der vorliegenden Erfindung bestehen grundsätzlich aus

- mindestens einer mindestens zwei Epoxidgruppen aufweisenden organischen Verbindung,
- mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel I, II, III oder IV und
- mindestens einem basischen Katalysator.

Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische werden durch Vermischen dieser drei Komponenten hergestellt, gegebenenfalls unter Erwärmung auf Temperaturen bis zu ca. 120°C. In vielen Fällen — insbesondere bei Verwendung niedermolekularer Epoxidverbindungen — werden dabei keinerlei Verträglichkeitsprobleme beobachtet, so daß die Vermischung der genannten Bestandteile in Substanz vorgenommen werden kann. Dabei entstehen Gemische, die lösungsmittelfrei sind.

Die erhaltene Gemische sind klar und homogen; ihre Viskosität hängt im wesentlichen von den Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen der eingesetzten Komponenten ab. Oberhalb der Erweichungstemperatur sind die Gemische in den meisten Fällen relativ niedrigviskos.

Ein Gemisch der genannten Bestandteile in geeigneten Mengenverhältnissen bildet auch ohne weitere Zusätze ein wärmehärtbares Reaktionsharzgemisch gemäß der vorliegenden Erfindung.

Im Hinblick auf anwendungstechnische Aspekte kann es aber von Vorteil sein, bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Reaktionsharzgemische Hilfs- und/oder Zusatzstoffe einzusetzen. Dabei kann es sich um solche Stoffe wie Lösungsmittel, Verstärkungsmaterialien, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, Pigmentpasten, Füllstoffe, Weichmacher, Riech- oder Aromastoffe, Bakterizide, Fungizide, Antioxidanti-

en, Stabilisatoren, Korrosionsschutzmittel, Treibmittel, oberflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Reaktivverdünner und neutralisierende Stoffe usw. handeln. Diese Zusatzstoffe, die beispielsweise in der Lackindustrie sehr gut bekannt sind und häufig eingesetzt werden, können den erfindungsgemäßen Reaktionsharzgemischen gegebenenfalls unmittelbar vor der Verarbeitung zugegeben werden.

Als geeignete Füllstoffe kann man nennen: Kreide, Talkum, Kaolin, Quarzmehl, Schiefermehl, Kieselsäuren, Aluminiumoxide usw.

Geeignete Weichmacher sind z. B. Dioctylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebacat, Triphenylphosphat usw.

Die Mitverwendung von Verstärkungsmaterialien bei der Verarbeitung der erfindungsgemäßen Reaktionsharze ist ebenfalls möglich. Als Beispiele für solche Materialien können Glasfasern oder Glasgewebe angeführt werden.

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder organischer Natur sein können, werden beispielsweise genannt: Titandioxid, Ruß, Zinkchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Zinkoxid, Eisenoxid-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Ultramarinblau, Naphtholrot usw.

Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische können mit einem Lösungsmittel verdünnt werden. Dadurch können die in einigen Fällen bei den erfindungsgemäßen Harzgemischen auftretenden Kompatibilitätsschwierigkeiten überwunden werden; andererseits können auf diese Weise anwendungstechnische Eigenschaften verbessert werden, z. B. die Viskosität einer Lackformulierung kann herabgesetzt oder der Verlauf der aufgetragenen Lacke verbessert werden.

Den wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen gemäß der vorliegenden Erfindung können zahlreiche Lösungsmittel zugesetzt werden. Besonders geeignet sind dabei aliphatische bzw. aromatische, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, technische Lösungsmittelgemische wie Benzinfraktionen, Aromatengemische (Solvesso- oder Shellsol-Typen), Ether, wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldiethylether, Tripropylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Cyclohexanon, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylhexanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolmonoalkylether, wie Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Dipropylenglykolmonomethylether, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylpropionat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Ethylglykolacetat, Säureamide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dioxolanone, wie Ethylen- bzw. Propylen-carbonat, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und andere. Die Lösungsmittel können dabei einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden, letzteres insbesondere dann, wenn die Lösekraft des einzelnen Lösungsmittels — wegen zu geringer Polarität — nicht ausreicht.

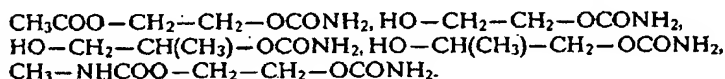
Je nach der Menge des verwendeten Lösungsmittels lassen sich Lösungen von wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen mit unterschiedlichen Festkörperanteilen herstellen. Im Hinblick auf eine möglichst geringe Umweltbelastung durch Verdunstung der Lösungsmittel werden solche Lösungen bevorzugt, die einen Feststoffanteil zwischen 20 und 99 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 30 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 97 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und 95 Gew.-% aufweisen.

Ein Zusatz von monofunktionellen Reaktivverdünnern, die auf dem Gebiet der Epoxylacke üblich sind, kann ebenfalls zur Beseitigung der bei den wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen eventuell auftretenden Unverträglichkeit führen. In solchen Fällen kann man unter Umständen auf den Einsatz von flüchtigen Lösungsmitteln vollständig verzichten.

Als Reaktivverdünner können beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden (bis zu 10–15 Gew.-%, bezogen auf das Festharz): Phenylglycidylether, p-tert-Butylphenylglycidylether, Cardura E 10 (Shell) oder Ethylhexylglycidylether.

Die Topfzeiten der erfindungsgemäßen lösungsmittelhaltigen oder reaktivverdünnten wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische betragen in der Regel mehrere Monate. Es handelt sich somit um typische Einkomponentensysteme. Unter dem Gesichtspunkt der Umweltfreundlichkeit sind wärmehärtbare Reaktionsharzgemische enthaltende wäßrige Systeme besonders interessant. Diese können durch Vermischen einer wäßrigen Emulsion bzw. einer wäßrigen Lösung mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel I, II, III oder IV mit einer wäßrigen Emulsion bzw. einer wäßrigen Lösung mindestens einer mindestens zwei Epoxidgruppen enthaltenden organischen Verbindung und mindestens einem geeigneten Katalysator hergestellt werden.

Wenn einzelne Bestandteile der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische wasserlöslich sind, so ist es auch möglich, solche Komponenten in Substanz (also ungelöst) der wäßrigen Emulsion bzw. der wäßrigen Lösung übriger Komponenten zuzufügen. Dies trifft vor allem für Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I oder II zu, welche häufig wasserlöslich sind, z. B.



Anwendungstechnisch vorteilhaft kann sich aber auch erweisen, daß die wäßrigen Systeme der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische auch geringe Mengen (bis zu ca. 10–15 Gew.-%, bezogen auf das Festharz) an organischen Lösungsmitteln enthalten. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um Zusätze, die die Emulsionsstabilität erhöhen, die Filmbildung nach dem Auftragen der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische erleichtern, den Verlauf der Beschichtungen verbessern, den Verdunstungsverlauf der flüchtigen Bestandteile vorteilhafter gestalten oder andere anwendungsbezogene Eigenschaften günstig beeinflussen können.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen flüssigen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische als Überzugs-

mittel kann nach üblichen Methoden erfolgen, wie durch Streichen, Rakeln, Spritzen, Walzen, Gießen oder Drucken. Bevorzugt ist die Verarbeitung durch Lackspritzen nach den zahlreichen bekannten Ausführungsformen, z. B. mit Luftdruckpistolen oder auf einer Elektrostatischenanlage. Bei geeignetem Aufbau der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische kann Elektrotacklackierung die bevorzugte Verarbeitungsform sein. Die Auftragung der Elektrotackbeschichtungen erfolgt nach bekannten Methoden.

Die aufgetragenen Reaktionsharzgemische werden anschließend durch Einbrennen ausgehärtet, wobei die erfindungsgemäßen Beschichtungen entstehen. Diese zeichnen sich durch eine hervorragende Wasser- und Chemikalienbeständigkeit sowie große Härte bei gleichzeitig bemerkenswerte Elastizität aus.

Die Oberflächenbeschaffenheit der vernetzten Beschichtungen ist sehr gut, die Lacke sind hochglänzend und transparent und besitzen eine herausragende Haftung auf verschiedenen Substraten.

Die hervorragenden Eigenschaften der Lacke — insbesondere ihre sehr gute Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit — erlauben einen erfolgreichen Einsatz der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische zur Herstellung von Autolacken, bevorzugt Autodecklacken.

Die Härtung der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische findet bei Temperaturen zwischen 80°C und 240°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 180°C, insbesondere zwischen 120°C und 160°C statt. Die Einbrennzeiten richten sich üblicherweise nach der gewählten Härtungstemperatur und betragen im allgemeinen 20 bis 30 Minuten bei 120—140°C. Diese Zeiten können aber erheblich unterschritten werden, sobald man bei höheren Ofentemperaturen arbeitet (z. B. 10 Min. bei ca. 180°C). Andererseits kann es vorteilhaft sein, die Beschichtungen bei niedrigeren Temperaturen auszuhärten — in solchen Fällen muß notwendigerweise mit längeren Einbrennzeiten gerechnet werden (bis zu 2 Stunden).

Eine weitere Anwendungsvariante, die unter dem Gesichtspunkt der Umweltfreundlichkeit bevorzugt ausgeführt wird, ist der Einsatz fester wärmehärtbarer Reaktionsharzgemische. Handelt es sich um Gemische, die eine Erweichungstemperatur von über 60°C aufweisen, so lassen sich diese ohne Schwierigkeiten trocken mahlen. Die dabei entstehenden Pulver können ohne einen Zusatz von Lösungsmitteln hergestellt werden und enthalten daher praktisch keine flüchtigen Anteile. Ein bevorzugtes Einsatzgebiet für solche pulverisierten wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische ist die Pulverlackierung.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der als vernetzbare Pulverlacke einsetzbaren wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische besteht darin, daß man aus einem lösungsmittelhaltigen Gemisch das Lösungsmittel vollständig entfernt. Dies geschieht bevorzugt mittels Vakuumdestillation. Die so erhaltenen festen Gemische können — gegebenenfalls nach dem Zusatz weiterer Hilfs- und Zusatzmittel, wie Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Leitfähigkeitsverbesserer usw. — bei erhöhter Temperatur geschmolzen und vermischt werden, z. B. in einem Extruder. Nach anschließender Abkühlung können diese Gemische gemahlen werden. Als Epoxidverbindungen eignen sich hierfür beispielsweise bei Raumtemperatur feste Epoxidharze auf Bisphenol-A-Basis, wie Epotuf 001, 002, 004 (Reichhold Chemie), oder Glycidylmethacrylat-Copolymere mit entsprechend hoher Glasübergangstemperatur, wie z. B. Finedic A-224S (Dainippon Ink. & Chemicals).

Die Applikation der Pulverlacke erfolgt in bekannter Weise durch elektrostatisches Pulversprühen. Die auf diese Art aufgetragenen erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische werden durch Einbrennen vernetzt, wobei die Einbrennbedingungen denen der konventionell aufgetragenen Lacke ähneln.

Eine weitere Anwendungsvariante der Pulverlacke beinhaltet eine nachträgliche Naßmahlung der erhaltenen Pulver in Wasser. Wird dieser Prozeß ausreichend lange durchgeführt, so entstehen stabile Pulversuspensionen, die vergleichbar appliziert und gehärtet werden können, wie die auf herkömmliche — und oben bereits beschriebene — Weise erhaltenen wäßrigen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische.

Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische bedeuten einen erheblichen Fortschritt im Vergleich mit den Epoxidharzsystemen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Gemische sind bei Raumtemperatur mindestens mehrere Monate stabil, vernetzen aber bei erhöhter Temperatur deutlich schneller als andere Einkomponentensysteme.

Auch im Hinblick auf die Umweltfreundlichkeit bieten die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische wesentliche Vorteile, verglichen mit anderen Harzsystemen auf Epoxid-Basis, welche aus dem Stand der Technik bekannt sind. So sind die Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I, II, III oder IV praktisch nicht flüchtig, somit weniger umweltbelastend als beispielsweise die leicht flüchtigen aliphatischen Amine, welche außerdem häufig toxisch wirken.

Die niedrige, bei der technischen Anwendung praktisch vernachlässigbare Flüchtigkeit der genannten Carbamate bedeutet auch einen Vorteil gegenüber Säureanhydriden, die ebenfalls öfters zur Härtung von Epoxidharzen eingesetzt werden. Bekanntlich neigen die niedrigmolekularen Carbonsäureanhydride zur Sublimation während des Einbrennprozesses. Dies führt zu bedeutenden technologischen Problemen, verursacht aber gleichermaßen Gesundheitsschäden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische gegenüber beispielsweise anhydridhärtenden Epoxidharzsystemen beruht auf der Hydrolysebeständigkeit der Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I, II, III und IV. Die erfindungsgemäßen Harzgemische können somit auch in wäßrigen Medien eingesetzt werden. Dies bedeutet einerseits eine Erweiterung der Anwendungsgebiete der genannten wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische, andererseits gleichzeitig eine deutliche Verringerung der Umweltbelastung. Auch die Vereinfachung der Lagerung der feuchtigkeitsempfindlichen erfindungsgemäßen Harze trägt wesentlich zur Überlegenheit der vorgestellten vernetzenden Systeme bei.

Ein zusätzlicher bedeutender Vorteil der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsgemische gegenüber beispielsweise anhydrid- oder säurehärtenden Epoxidharzsystemen resultiert aus der recht guten Verträglichkeit der Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I, II, III und IV mit gebräuchlichen Epoxidharzen. Bei den in der vorliegenden Erfindung beschriebenen härtenden Harzgemischen treten daher kaum Kompatibili-

tätsprobleme auf, so daß die formulierten — lösungsmittelhaltigen — Lacksysteme häufig Festkörperanteile von 80—90 Gew.-% oder sogar darüber aufweisen. Daraus ergibt sich eine bemerkenswert niedrige Umweltbelastung durch Verdunstung der Lösungsmittel. Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische eignen sich somit hervorragend zur Herstellung von festkörperreichen Lacksystemen.

Die Carbamatverbindungen der allgemeinen Formel I, II, III und IV, die wesentliche Bestandteile der Gemische darstellen, werden häufig aus den preiswerten Alkylencarbonaten, wie Ethylen- bzw. Propylencarbonat, synthetisiert. Die Herstellungskosten der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Harzgemische sind damit recht niedrig.

Überraschenderweise zeigte sich dabei, daß durch den erfindungsgemäßen Einsatz basischer Katalysatoren eine erhebliche Senkung der Einbrenntemperatur bei gleichzeitiger Verkürzung der Härtingszeiten im Vergleich mit den beschriebenen Systemen — z. B. V. V. Mikheev und Mitarb. (Lakokras. Mater. Ikh Primenen. (1987), Nr. 5, 13; (1987), Nr. 6, 26) — erreicht werden kann.

Überraschend ist es auch, daß die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische unter Verwendung von primären aliphatischen Carbamaten formuliert werden können. Aus der Kenntnis des Standes der Technik (insbesondere J. Org. Chem. 29, (1964) 379; J. Polym. Sci. A-14, (1966) 751; Sintez i fiziko-chimija polimerow 7, (1970) 42; 8, (1971) 45) ist für diese Substanzklasse eine besondere Reaktionsträgheit gerade zu erwarten.

Als besonders überraschend müssen erfindungsgemäße wärmehärtbare Reaktionsharzgemische angesehen werden, die als Carbamatverbindungen gemäß der allgemeinen Formel I oder II monofunktionelle Urethane enthalten, wie z. B.  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ . Eine Polyfunktionalität der Carbamate ist somit für die Vernetzung der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische nicht unbedingt erforderlich.

Sehr überraschend sind auch die hervorragenden Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen herstellbaren Formkörper bzw. Beschichtungen. Auch bei Verwendung von kurzkettingen Carbamaten der allgemeinen Formel I oder II, wie z. B.  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$  oder  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , ergeben Gemische mit Bisphenol-A-diglycidylether harte und zugleich elastische vernetzte Beschichtungen. Die aus dem Stand der Technik bekannten vernetzenden Systeme auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylether zeigen eine ausgeprägte Sprödigkeit, welche durch den Einsatz von speziellen elastifizierenden Vernetzern ausgeglichen werden muß.

Die durch Einbrennen der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen erhaltenen Beschichtungen zeigen eine sehr gute Haftung auf verschiedenen Substraten. Dies ist auch der Grund dafür, daß die erfindungsgemäßen Harzgemische sich hervorragend zur Herstellung von thermisch härtenden Verklebungen eignen.

Die wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische können darüberhinaus zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Die typische Härtung der Formkörper findet zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $120^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $180^\circ\text{C}$  statt. Nach der ersten Härtungsphase von ca. 4—8 Stunden, die unter Umständen ausreichend sein kann, ist es oft vorteilhaft, die erhaltenen Formkörper zusätzlich einer Nachhärtung zu unterziehen. Diese wird zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $160^\circ\text{C}$  und  $260^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die typischen Nachhärtungszeiten betragen ca. 6 bis 24 Stunden, vorzugsweise 10 bis 16 Stunden.

Die aus den Reaktionsharzgemischen gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltenen Formkörper weisen sehr gute mechanische und elektrische Eigenschaften auf. Daher können die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische als Gießmassen bevorzugt zur Herstellung elektrischer Bauteile, wie gedruckte Schaltungen, elektronischer Geräte, wie Taschenrechner, Computer, Uhren, Kameras usw., verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische können auch zur Herstellung von Tränk- und Imprägniermassen für Elektroisolierungen oder Schichtpreßstoffe oder für glas- oder kohlenstoffaserverstärkte Lamine eingesetzt werden. Dabei resultieren Verbundstoffe mit hervorragenden elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften.

Die Herstellung von Isolierstoffen für elektrische Motoren bzw. Generatoren kann bei der Verwendung der erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische ebenso vorteilhaft durchgeführt werden, wie die Herstellung von thermisch bzw. mechanisch hoch beanspruchten Konstruktionswerkstoffen für Flugzeugteile oder Raumschiffe.

Die wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische können darüberhinaus als Gießharze bei der Herstellung von Behältern, Rohren, Sportgeräten, wie Skiern, Surfbrettern, Booten usw. verwendet werden.

Bei Verwendung geeigneter Treibmittel können die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische auch zur Herstellung von Schaumstoffen herangezogen werden.

#### Beispiele

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Alle Mengenangaben beziehen sich dabei — falls nicht anders angegeben — auf Gewichtsteile.

Die Lösungsmittelbeständigkeit der aus den erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen erhaltenen Beschichtungen wird durch Reiben der Beschichtungs Oberfläche mit einem Methylethylketon getränkten Wattebausch getestet. Eine ausgehärtete Beschichtung wird dann als lösungsmittelbeständig bezeichnet, wenn nach 75 Doppelhuben praktisch keine Spuren an der Oberfläche zu beobachten sind.

Die Härte der eingebrannten Beschichtungen kommt in den gemessenen Werten der Pendelhärte (nach DIN 53 175) zum Ausdruck.

Die Elastizität der nach Einbrennen erhaltenen Beschichtungen wird durch Biegen der beschichteten Bleche

im Winkel von 180° und Beobachten eines eventuell auftretenden Weißbruchs qualitativ abgeschätzt. Als elastisch werden solche Beschichtungen bezeichnet, die keinen Weißbruch und kein Abplatzen aufweisen.

N-substituierte bzw. unsubstituierte 2-Hydroxyalkylcarbamate, wie z. B.  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_3$  usw. werden nach bekannten Methoden hergestellt (z. B. P. Adams und F. A. Baron, Chem. Reviews 65 (1965) 567).

Als Hydroxypropylcarbamate ist  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ ,  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$  oder ein Gemisch dieser beiden primären Urethane zu verstehen.

Bei den eingesetzten technischen Produkten handelt es sich um:

— Beckopox EP 140 —	Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxidwert: 0,52—0,55) — ein Handelsprodukt der Firma Hoechst AG, Deutschland	10
— DER 332 E —	Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxidwert: 0,56—0,58) — ein Handelsprodukt der Firma Dow Chemical USA	
— Epotuf EP 139 —	Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxidwert: 0,51—0,54) — ein Handelsprodukt der Firma Reichhold Chemie AG, Schweiz	15
— Epotuf EP 140 —	Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxidwert: 0,51—0,54) — ein Handelsprodukt der Firma Reichhold Chemie AG, Schweiz	
— Epotuf EP 001 —	Epoxidharz auf Bisphenol-A-Basis (Epoxidwert: 0,19—0,22, 75%ige Lösung in Xylol) — ein Handelsprodukt der Firma Reichhold Chemie AG, Schweiz	20
— Epotuf VN 6394 —	Wäßrige Emulsion eines Epoxidharzes auf Bisphenol-A-Basis (Epoxidäquivalent: 280) — ein Handelsprodukt der Firma Reichhold Chemie AG, Schweiz	
— Epiclon 850 —	Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxidäquivalent: 184—194) — ein Handelsprodukt der Firma Dainippon Ink and Chemicals, Japan	25
— Epiclon 725 —	Aliphatischer Triglycidylether auf Basis von Trimethylolpropan (Epoxidäquivalent: 130—145) — ein Handelsprodukt der Firma Dainippon Ink and Chemicals, Japan	30
— Epiclon N — 665 —	Epoxynovolak auf o-Cresol-Basis (Epoxidäquivalent: 200—230) — ein Handelsprodukt der Firma Dainippon Ink and Chemicals, Japan	
— Epiclon N — 730 —	Epoxynovolak auf Phenol-Basis (Epoxidäquivalent: 170—190) — ein Handelsprodukt der Firma Dainippon Ink and Chemicals, Japan	35
— Finedic A — 224S —	Epoxyacrylat auf Glycidylmethacrylat-Basis (Epoxidäquivalent: ca. 545) — ein Handelsprodukt der Firma Dainippon Ink and Chemicals, Japan	40
— TGIC —	Triglycidylisocyanurat — ein Handelsprodukt der Firma Nissan Chemical, Japan	
— Degacure K 126 —	Cycloaliphatisches Epoxidharz (Epoxidäquivalent: 132—143) — ein Handelsprodukt der Firma Degussa, Deutschland	45
— Grilonit G 1705 —	Polyfunktionelles aliphatisches Epoxidharz (Epoxidwert: 0,71—0,75) — ein Handelsprodukt der Firma Erns-Chemie, Schweiz	
— Denacol EX 611 —	Sorbitol-Polyglycidylether — ein Handelsprodukt der Firma Nagase, Japan	50
— Polyisocyanat — IPDI — T 1890	ein polyfunktionelles Isocyanat mit Isocyanuratstruktur auf Basis von IPDI — ein Handelsprodukt der Firma Hüls AG, Deutschland	
— Trigonox C —	ein Peroxidinitiator auf Basis des tert.-Butylperbenzoats — ein Handelsprodukt der Firma AKZO, Deutschland	55

Beispiel 1

Aus  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$  und Propionylchlorid wird in Gegenwart von Triethylamin 2-Carbamato-2-methylethyl-1-propionat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$  hergestellt und durch Vakuumdestillation isoliert und gereinigt.

Eine Mischung aus 350 Teilen des erhaltenen Propionats  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$  und 350 Teilen Beckopox EP 140 wird durch Rühren bei ca. 60—70°C homogenisiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 5 Teilen 2-Ethyl-4-methylimidazol versetzt und erneut homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung, läßt sich aber durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 2

Aus Hydroxyethylcarbammat und Acetylchlorid wird in Gegenwart von Triethylamin 2-Carbamatoethyl-1-acetat  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$  hergestellt und durch Vakuumdestillation isoliert und gereinigt.

Eine Mischung aus 450 Teilen des synthetisierten Esters  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , 300 Teilen Epiclon 725 und 5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung, läßt sich aber auch durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 3

Eine Mischung aus 35 Teilen Epotuf EP 139, 21 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 50 Teilen Butylglykol und 1 Teil 1,5-Diazabicyclo(4,3,0)-non-5-en wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 4

Eine Mischung aus 35 Teilen Beckopox EP 140, 10 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 45 Teilen Dowanol PMA (Methoxypropylacetat, Dow Chemicals) und 1 Teil 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 5

Eine Mischung aus 50 Teilen DER 332E, 10 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 50 Teilen Methylglykolacetat und 1 Teil 4-Dimethylaminopyridin wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 6

Eine Mischung aus 70 Teilen Epotuf EP 140, 50 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 80 Teilen Ethylglykolacetat und 2 Teilen Benzyltrimethylammoniumhydroxid (ca. 40%ige Lösung in Methanol) wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 7

Eine Mischung aus 70 Teilen Epiclon 850, 25 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 75 Teilen Butanol und 2 Teilen Tetramethylguanidin wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 8

Eine Mischung aus 70 Teilen Epotuf EP 139, 12 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 75 Teilen Benzylacetat und 3 Teilen Tetramethylammoniumhydroxid (ca. 20%ige Lösung in Methanol) wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 9

Eine Mischung aus 35 Teilen Epiclon 850, 25 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 60 Teilen Diethylenglykoldimethylether und 1 Teil Imidazol wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 10

Eine Mischung aus 70 Teilen Epotuf EP 001, 15 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 30 Teilen Xylol, 50 Teilen Butylglykol und 2 Teilen 1-Methylimidazol wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 11

Eine Mischung aus 17 Teilen Finedic A-224S, 2 Teilen Hydroxypropylcarbamate, 5 Teilen Dimethylformamid, 15 Teilen Methylglykolacetat und 1 Teil Tetrabutylammoniumfluorid wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 12

Eine Mischung aus 25 Teilen Epiclon N-665, 10 Teilen Hydroxypropylcarbamate, 5 Teilen Dimethylsulfoxid, 20 Teilen Ethylglykolacetat und 1 Teil Triphenylphosphan wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Monaten keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 13

Eine Mischung aus 40 Teilen Epiclon N-730, 25 Teilen Hydroxypropylcarbamate, 25 Teilen Butylglykol und 5 Teilen Natriummethylat (ca. 30%ige Lösung in Methanol) wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 14

Eine Mischung aus 40 Teilen TGIC, 10 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 150 Teilen Methylglykolacetat und 1,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 15

Eine Mischung aus 140 Teilen Degacure K126, 60 Teilen Hydroxypropylcarbamate, 200 Teilen Ethylglykolacetat und 2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 16

Eine Mischung aus 140 Teilen Grilonit G 1705, 50 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 200 Teilen Ethylglykolacetat und 2 Teilen 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 17

Eine Mischung aus 100 Teilen Denacol EX 611, 50 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 150 Teilen Butylglykolacetat und 2 Teilen 2-Ethyl-4-methylimidazol wird durch Rühren homogenisiert. Das dabei entstehende klare farblose Gemisch zeigt auch nach mehreren Wochen keine Viskositätsänderung und läßt sich durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 120°C zu einer festen unlöslichen Masse aushärten.

## Beispiel 18

Ein Gemisch aus 14 Teilen einer 27%igen Lösung von TGIC in Methylglykolacetat, 2 Teilen Hydroxyethylcarbamate und 0,15 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 100°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 19

Ein Gemisch aus 12,53 Teilen einer 27%igen Lösung von TGIC in Methylglykolacetat, 2 Teilen Hydroxypropylcarbamate und 0,15 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 100°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 20

Ein Gemisch aus 4,85 Teilen Beckopox EP 140, 3 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 7 Teilen Methylglykolacetat



und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 21

Ein Gemisch aus 6,5 Teilen Beckopox EP 140, 2 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 8 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen 1,8-Diaza-bicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 22

Ein Gemisch aus 5,72 Teilen Beckpox EP 140, 2 Teilen Hydroxypropylcarbammat, 7 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiele 23—25

Ein Gemisch aus 6,5 Teilen Beckopox EP 140, 2,2 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 8 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen eines basischen Katalysators wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

Beispiel 23 — Katalysator: DABCO

Beispiel 24 — Katalysator: 4-Dimethylaminopyridin

Beispiel 25 — Katalysator: 2-Ethyl-4-methylimidazol

## Beispiele 26—30

Ein Gemisch aus 4,85 Teilen Epotuf EP 139, 3,1 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 7 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen eines basischen Katalysators wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 100°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

Beispiel 26 — Katalysator: Benzyltrimethylammoniumhydroxid

Beispiel 27 — Katalysator: Tetramethylammoniumhydroxid

Beispiel 28 — Katalysator: Tetraethylammoniumfluorid

Beispiel 29 — Katalysator: 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-en

Beispiel 30 — Katalysator: 1,1,3,3-Tetramethylguanidin

## Beispiele 31—33

Ein Gemisch aus 6,5 Teilen Epotuf EP 139, 2,2 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en und 8 Teilen eines Lösungsmittels wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung.

Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke

Beispiel 31 — Lösungsmittel: Diethylenglykoldiethylether

Beispiel 32 — Lösungsmittel: Butylglykolacetat

Beispiel 33 — Lösungsmittel: Benzylacetat

## Beispiel 34

Ein Gemisch aus 4,62 Teilen Epotuf EP 139, 4 Teilen 2-Carbamatoethyl-1-acetat  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , 8 Teilen Methylglykolacetat und 0,18 g 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 35

Ein Gemisch aus 5,3 Teilen Epotuf EP 140, 5 Teilen Carbamatopropylacetat  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ ,



10 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 g 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 36

Ein Gemisch aus 5,3 Teilen Epotuf EP 140, 2,5 Teilen Carbamatopropylacetat  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , 7 Teilen Methylglykolacetat und 0,19 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 37

Ein Gemisch aus 6,98 Teilen Epotuf EP 001, 1,7 Teilen Hydroxy-ethylcarbamate, 8,7 Teilen Methylglykolacetat und 0,19 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 38

Ein Gemisch aus 9,3 Teilen Epotuf EP 001, 1,1 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 10,4 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 39

Ein Gemisch aus 15 Teilen einer 50%igen Lösung von Finedic A — 224S in Methylglykolacetat, 1,5 Teilen Hydroxyethylcarbamate und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 40

Ein Gemisch aus 17,7 Teilen einer 50%igen Lösung von Finedic A — 224S in Methylglykolacetat, 1 Teil Hydroxyethylcarbamate und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 41

Ein Gemisch aus 15 Teilen einer 50%igen Lösung von Finedic A — 224S in Methylglykolacetat, 1,5 Teilen Hydroxyethylcarbamate und 0,2 Teilen 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)non-5-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 42

Ein Gemisch aus 17,6 Teilen einer 50%igen Lösung von Finedic A — 224S in Methylglykolacetat, 2,1 Teilen Hydroxyethylcarbamate und 0,2 Teilen 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)non-5-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

## Beispiel 43

Aus 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und einem ca. 10fachen Überschuß an Ethylenglykol wird in Methyl-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

Ein Gemisch aus 3 Teilen des hergestellten Bis-(hydroxyethyl)-carbamats, 3,06 Teilen Epotuf EP 139, 6 Teilen Butylglykol und 0,12 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

hende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 44

Aus 34 Teilen Isophorondiamin, 35,2 Teilen Ethylencarbonat und 69 Teilen Butylglykol wird eine ca. 50%ige Lösung von Isophoron-bis-(hydroxyethylcarbamate) hergestellt.

Ein Gemisch aus 6,12 Teilen der erhaltenen Lösung, 3 Teilen Epotuf EP 139, 3 Teilen Butylglykol und 0,13 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 45

Aus 88 Teilen Ethylencarbonat und 61 Teilen Ethanolamin wird das Urethandiol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , hergestellt.

Ein Gemisch aus 2 Teilen des hergestellten Urethandiols, 4,6 Teilen Epotuf EP 139, 6 Teilen Methylglykolacetat und 0,16 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 160°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 46

Aus 176 Teilen Ethylencarbonat und 60 Teilen Ethylendiamin wird das Urethandiol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , hergestellt.

Ein Gemisch aus 3,5 Teilen des hergestellten Urethandiols, 5,05 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Butylglykol und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 160°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 47

In Anlehnung an EPA 1 52 820 (Beispiel 1) wird aus 107 Teilen Propylencarbonat und 51,6 Teilen Diethylentriamin das Bis-(2-hydroxypropyl)-(iminodiethylen)-bis-carbamate hergestellt.

Ein Gemisch aus 3 Teilen des hergestellten Biscarbamats, 3,33 Teilen Epotuf EP 139, 6,3 Teilen Butylglykol und 0,15 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 48

Aus 21 Teilen Hydroxyethylurethan, 100 Teilen Methyläthylketon und 20 Teilen Butylisocyanat wird das Urethancarbamat,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , hergestellt und nach Entfernung des Lösungsmittels praktisch rein isoliert.

Ein Gemisch aus 1,05 Teilen des hergestellten Urethancarbamats, 3,33 Teilen Epotuf EP 139, 4,3 Teilen Butylglykol und 0,12 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 49

Ein Gemisch aus 110 Teilen Hydroxyethylurethan, 100 Teilen Bernsteinsäureanhydrid und 105 Teilen Methylglykolacetat wird 6 h bei 120°C zur Reaktion gebracht. Während dieser Zeit wird das Anhydrid praktisch vollständig verbraucht (IR-Verfolgung der C=O-Anhydrid-Valenzschwingung) und es bildet sich das Carboxylurethan,  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ . Die entstandene Lösung wird dann mit 170 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen Tetrabutylammoniumbromid versetzt und 3 h bei 90–100°C zur Reaktion gebracht.

5,51 Teile der gebildeten Reaktionslösung werden mit weiteren 2,5 Teilen Epotuf EP 139, 6 Teilen Methylglykolacetat und 0,15 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en vermischt und durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 50

Aus 73 Teilen Butylamin und 88 Teilen Ethylencarbonat wird N-Butyl-hydroxyethylcarbamate,  $C_4H_9NHCOOCH_2CH_2OH$ , hergestellt.

Ein Gemisch aus 3,2 Teilen des hergestellten Carbamats, 4 Teilen Epotuf EP 139, 7 Teilen Butanol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 51

Aus 102 Teilen Propylencarbonat und 65 Teilen einer 70%igen Lösung von Ethylamin in Wasser wird das N-Ethyl-hydroxypropylcarbamate,  $C_2H_5NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ , hergestellt.

Ein Gemisch aus 3 Teilen des hergestellten Carbamats, 3,5 Teilen Epotuf EP 139, 6 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,5-Diazabicyclo(4,3,0)non-5-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 52

Aus 88 Teilen Ethylencarbonat und 57 Teilen Allylamin wird das N-Allyl-hydroxyethylcarbamate,  $CH_2=CH-CH_2NHCOOCH_2CH_2OH$ , hergestellt.

Ein Gemisch aus 2,9 Teilen des hergestellten Carbamats, 3,3 Teilen Epotuf EP 139, 6 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 53

Aus 10,8 Teilen 3-(Aminomethyl)pyridin und 8,8 Teilen Ethylencarbonat wird das N-(3-Pyridylmethyl)-hydroxyethylcarbamate hergestellt.

Ein Gemisch aus 4 Teilen des hergestellten Urethans, 3,5 Teilen Epotuf EP 139, 8 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 54

Aus 17,6 Teilen 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin (ein Entwicklungsprodukt der Firma BASF) und 17,6 Teilen Ethylencarbonat wird das Dietherdiurethan  $HOCH_2CH_2OCONH(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NHCOOCH_2CH_2OH$  hergestellt.

Ein Gemisch aus 5 Teilen des hergestellten Diurethans, 5 Teilen Epotuf EP 139, 10 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 55

Aus 17,4 Teilen Toluylendiisocyanat, 100 Teilen Methylethylketon und 100 Teilen Ethylenglykol wird das Toluylen-2,4-di-(hydroxyethylcarbamate) hergestellt. Nach Einengen des Reaktionsgemisches im Vakuum erhält man praktisch reines Reaktionsprodukt.

Ein Gemisch aus 6 Teilen des hergestellten Diurethans, 7 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 56

Aus 25 Teilen Diphenylmethandiisocyanat und 100 Teilen Ethylenglykol wird in Methylethylketon das Diphenylmethan-di-(hydroxyethylcarbamate) hergestellt. Ein praktisch reines Reaktionsprodukt wird nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Ethylenglykols im Vakuum erhalten.

Ein Gemisch aus 4 Teilen des hergestellten Diurethans, 3,8 Teilen Epotuf EP 139, 10 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 57

Aus 15 Teilen Tris-(2-aminoethyl)-amin und 27 Teilen Ethylen-carbonat wird das Tricarbamat  $N(CH_2CH_2NHCOOCH_2CH_2OH)_3$  hergestellt.

- 5 Ein Gemisch aus 4,1 Teilen des hergestellten Triurethans, 5,1 Teilen Epotuf EP 139, 10 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

10

## Beispiel 58

- Aus 39,5 Teilen Acetylchlorid, 60 Teilen N-Methylhydroxyethylcarbamate, 51 Teilen Triethylamin und 100 Teilen Methylglykolacetat wird das Estercarbamat  $CH_3COOCH_2CH_2OCONHCH_3$  hergestellt und nach Abfiltrieren des gebildeten Triethylammonium-Hydrochlorids und Einengen im Vakuum durch Vakuumdestillation (Kp. 102–105°C/0,01 mbar) isoliert.

- 15 Ein Gemisch aus 8 Teilen des hergestellten Carbamats, 8 Teilen Epotuf EP 139, 10 Teilen Ethylglykolacetat und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

20

## Beispiel 59

- Aus 12,5 Teilen Cyclohexylisocyanat, 10,5 Teilen Hydroxyethylcarbamate und 23 Teilen Methylglykolacetat wird das Carbamat  $C_6H_{11}NHCOOCH_2CH_2OCONH_2$  hergestellt.

- 25 Ein Gemisch aus 10 Teilen des hergestellten Carbamats (als 50%ige Lösung), 4 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Butylglykol und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

30

## Beispiel 60

- Aus 10 Teilen Butylisocyanat, 12 Teilen N-Methylhydroxyethylcarbamate und 22 Teilen Methylglykolacetat wird das Carbamat  $C_4H_9NHCOOCH_2CH_2OCONHCH_3$  hergestellt.

- 35 Ein Gemisch aus 9 Teilen des erhaltenen Gemisches, 3,5 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Butylglykol und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

40

## Beispiel 61

- Aus 30 Teilen Sebacinsäuredichlorid, 26 Teilen Hydroxyethylcarbamate, 26 Teilen Triethylamin und 100 Teilen Methylglykolacetat wird das Diesterdicarbamat  $H_2NCOOCH_2CH_2OCO(CH_2)_8COOCH_2CH_2OCONH_2$  hergestellt und nach Abfiltrieren des gebildeten Triethylammonium-Hydrochlorids und Einengen im Vakuum isoliert.

- 45 Ein Gemisch aus 4 Teilen des hergestellten Dicarbamats, 3,5 Teilen Epotuf EP 139, 10 Teilen Methylglykolacetat und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

50

## Beispiel 62

- Aus 23 Teilen Adipinsäuredichlorid, 30 Teilen Hydroxypropylcarbamate, 26 Teilen Triethylamin und 100 Teilen Methylglykolacetat wird das Diesterdicarbamat  $H_2NCOOC_3H_6OCO(CH_2)_4COOC_3H_6OCONH_2$  hergestellt und nach Abfiltrieren des gebildeten Triethylammonium-Hydrochlorids und Einengen im Vakuum isoliert.

- 55 Ein Gemisch aus 7 Teilen des hergestellten Dicarbamats, 7 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Methylglykolacetat und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositäts-erhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

60

## Beispiel 63

- 65 Aus 42 Teilen Hexamethylendiisocyanat, 53 Teilen Hydroxypropylcarbamate und 200 Teilen Methylglykolacetat wird das Dicarbamat  $H_2NCOOC_3H_6OCONH(CH_2)_6NHCOOC_3H_6OCONH_2$  hergestellt und nach Einengen im Vakuum isoliert.

- Ein Gemisch aus 7,5 Teilen des erhaltenen Produktes, 6,5 Teilen Epotuf EP 139, 15 Teilen Butylglykol und 0,25

Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 64

Aus 22,2 Teilen Isophorondiisocyanat, 23,8 Teilen Hydroxypropylcarbamate und 46 Teilen Methylglykolacetat wird das Dicarbamate  $H_2NCOOC_3H_6OCONH-C_{10}H_{18}-NHCOOC_3H_6CONH_2$  als ca. 50%ige Lösung hergestellt.

Ein Gemisch aus 9,2 Teilen des erhaltenen Produktes, 3,4 Teilen Epotuf EP 139 und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 65

Aus 17,4 Teilen Toluylendiisocyanat, 23,8 Teilen Hydroxypropylcarbamate und 123,6 Teilen Methylglykolacetat wird das Dicarbamate  $H_2NCOOC_3H_6OCONH-C_7H_6-NHCOOC_3H_6CONH_2$  als ca. 25%ige Lösung hergestellt.

Ein Gemisch aus 16,5 Teilen des erhaltenen Produktes, 3,4 Teilen Epotuf EP 139 und 0,25 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 66

Aus 105 Teilen Polyisocyanat IPDI — T 1890, 36 Teilen Hydroxypropylcarbamate und 78 Teilen Methylglykolacetat wird ein primäres polyfunktionelles Carbamate als ca. 50%ige Lösung hergestellt.

Ein Gemisch aus 14,5 Teilen des erhaltenen Produktes, 3,4 Teilen Epotuf EP 139 und 0,2 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 67

8,8 Teile Ethylencarbonat werden in 50 Teilen Methanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 17,6 Teilen N-Ethylethylendiamin tropfenweise versetzt und die erhaltene Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingeengt und vom Lösungsmittel und überschüssigen N-Ethylethylendiamin befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird in 35 Teilen Butylglykol aufgenommen, bei Raumtemperatur mit 17 Teilen Epotuf EP 139 versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht das Dicarbamate  $HOCH_2CH_2OCONHCH_2CH_2N(C_2H_5)CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_4-2C(CH_3)_2$  als ca. 50%ige Lösung.

Ein Gemisch aus 35 Teilen der erhaltenen Lösung, 8,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 68

Aus Epotuf EP 139 und Kohlendioxid wird gemäß DE-OS 35 29 263 der Bisphenol-A-dicarbonatether hergestellt.

Ein Gemisch aus 42,8 Teilen des hergestellten Dicarbonats, 55 Teilen Butylglykol und 12,2 Teilen Ethanolamin wird 2 Stunden bei Raumtemperatur und weitere 2 Stunden bei 60°C gerührt. Dabei entsteht als ca. 50%ige Lösung das Dicarbamate



Ein Gemisch aus 27,5 Teilen der erhaltenen Lösung, 8,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 69

Aus Epotuf EP 139 und Kohlendioxid wird gemäß DE-OS 35 29 263 der Bisphenol-A-dicarbonatether hergestellt.

Ein Gemisch aus 42,8 Teilen des hergestellten Dicarbonats und 49 Teilen Butylglykol wird bei 60°C gerührt. Dabei wird durch das Gemisch so lange gasförmiges Methylamin geleitet, bis keine Cyclocarbonatgruppen mehr vorhanden sind (IR-Kontrolle). Während der Reaktion entsteht als ca. 50%ige Lösung das Dicarbamate



Ein Gemisch aus 25 Teilen der erhaltenen Lösung, 8,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 70

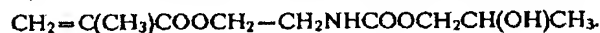
8,8 Teile Ethylencarbonat werden in 50 Teilen Methanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 17,6 Teilen N-Ethylethylendiamin tropfenweise versetzt und die erhaltene Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingeengt und vom Lösungsmittel und überschüssigen N-Ethylethylendiamin befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird in 66 Teilen Butylglykol aufgenommen, bei Raumtemperatur mit 48,4 Teilen Epotuf EP 139 versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine 50%ige Lösung des Diacarbamat-Derivats des Epoxidharzes Epotuf EP 139.

Ein Gemisch aus 66 Teilen der erhaltenen Lösung, 8,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 71

Ein Gemisch aus 15,5 Teilen Isocyanatethylmethacrylat (ein Produkt der Dow Chemical, USA), 76 Teilen 1,2-Propylenglykol und 100 Teilen Methylglykolacetat wird bei 80°C gerührt. Nach ca. 2 Stunden kann mittels IR-Spektroskopie kein freies Isocyanat mehr nachgewiesen werden. Vom Reaktionsgemisch wird im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 80°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel und das überschüssige Propylenglykol entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxypropylurethanmethacrylat



## Beispiel 72

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des gemäß Beispiel 71 hergestellten Hydroxypropylurethan-methacrylats, 20 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 40 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt.

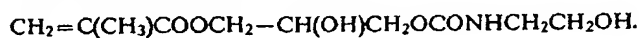
Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 73

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 72 erhaltenen Harzlösung, 7,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 74

Ein Gemisch aus 18,6 Teilen Glycerylcyclocarbonatmethacrylat (hergestellt aus 3-Chlor-2-hydroxypropyl-1-methacrylat und Natriumhydrogencarbonat nach DE-PS 37 23 782), 10 Teilen Ethanolamin und 25 Teilen Ethanol wird bei 80°C gerührt. Nach ca. 2 Stunden kann mittels IR-Spektroskopie praktisch keine Cyclocarbonatgruppe mehr nachgewiesen werden. Vom Reaktionsgemisch wird im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 80°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel und das überschüssige Ethanolamin entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxypropylurethanmethacrylat



## Beispiel 75

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des gemäß Beispiel 74 hergestellten Hydroxypropylurethanmethacrylats, 3 Teilen Methacrylsäure, 27 Teilen Styrol, 50 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe

Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 76

5

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 75 erhaltenen Harzlösung, 11 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

10

## Beispiel 77

Ein Gemisch aus 10,2 Teilen Propylencarbonat, 20 Teilen N-Ethylethylendiamin und 25 Teilen Ethanol wird bei 80°C gerührt. Nach ca. 2 Stunden kann mittels IR-Spektroskopie praktisch keine Cyclocarbonatgruppe mehr nachgewiesen werden. Vom Reaktionsgemisch wird im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 80°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel und das überschüssige N-Ethylethylendiamin entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanamin

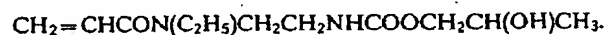
15



20

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird in 100 Teilen Butylacetat und 10,5 Teilen Triethylamin gelöst, auf ca. 10°C abgekühlt und die abgekühlte Lösung bei 10°C–15°C tropfenweise mit 9 Teilen Acrylchlorid versetzt. Anschließend wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und die klare Reaktionslösung im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 60°C, ca. 0,01 mbar) eingeeengt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanacrylamid

25



## Beispiel 78

30

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des gemäß Beispiel 77 hergestellten hydroxyurethanacrylamids, 10 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 10 Teilen Acrylnitril, 40 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

35

Einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

40

## Beispiel 79

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 78 erhaltenen Harzlösung, 7,5 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

45

## Beispiel 80

50

Aus Acrylchlorid und Hydroxyethylurethan,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , wird gemäß V. V. Mikheev et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 31 (1988) 42 das Urethanethylacrylat  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$  erhalten.

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des hergestellten Urethanethylacrylats,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , 20 Teilen Methylmethacrylat, 15 Teilen Styrol, 5 Teilen Acrylamid, 40 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

55

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

60

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

65

## Beispiel 81

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 80 erhaltenen Harzlösung, 11 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5

Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 82

Aus Methacrylchlorid und N-Methyl-hydroxyethylurethan,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_3$  wird gemäß V. V. Mikheev et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 31 (1988) 42 das Urethanethylmethacrylat  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_3$  erhalten.

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des hergestellten Urethanethylmethacrylats,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_3$ , 20 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 10 Teilen Dimethylitaconat, 30 Teilen Ethylhexylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 83

Ein Beispiel Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 82 erhaltenen Harzlösung, 10 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 84

In eine Lösung aus 14,2 Teilen Glycidylmethacrylat und 25 Teilen Isopropanol wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 19 Teilen des gemäß Beispiel 77 hergestellten Hydroxyurethanamins  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2-\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  und 50 Teilen Isopropanol während 1 Stunde eingetropft. Das erhaltene Gemisch wird dann weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit reagieren praktisch alle Epoxidgruppen.

Vom Reaktionsgemisch wird im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 60°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanmethacrylat

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ .

## Beispiel 85

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 25 Teilen des gemäß Beispiel 84 hergestellten Hydroxyurethanmethacrylats, 25 Teilen Methylmethacrylat, 50 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 86

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 85 erhaltenen Harzlösung, 7 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

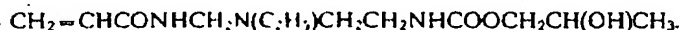
## Beispiel 87

Zu 21 Teilen einer 48%igen wäßrigen Lösung von N-(Hydroxymethyl)-acrylsäureamid wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 19 Teilen des gemäß Beispiel 77 hergestellten Hydroxyurethanamins

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$



und 25 Teilen Isopropanol während 1 Stunde eingetropt. Das erhaltene Gemisch wird dann weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom Reaktionsgemisch werden im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 60°C, ca. 0,01 mbar) Lösungsmittel entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanacrylamid



#### Beispiel 88

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 25 Teilen des gemäß Beispiel 87 hergestellten Hydroxyurethanacrylamids, 25 Teilen Methylmethacrylat, 50 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropt.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropt.

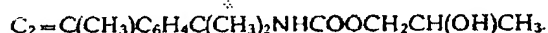
Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

#### Beispiel 89

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 88 erhaltenen Harzlösung, 8 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

#### Beispiel 90

Zu einer Lösung aus 20,1 Teilen m-TMI (ein Produkt der American Cyanamid Company, USA) in 100 Teilen Methylglykolacetat wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 76 Teilen Propylenglykol in 100 Teilen Methylglykolacetat während 1 Stunde eingetropt. Das erhaltene Gemisch wird dann 4 Stunden bei 80°C gerührt. Vom Reaktionsgemisch wird anschließend im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 80°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel und das überschüssige Propylenglykol entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanderivat des alpha-Methylstyrols.



#### Beispiel 91

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 25 Teilen des gemäß Beispiel 90 hergestellten alpha-Methylstyrols, 20 Teilen Methylmethacrylat, 15 Teilen Styrol, 40 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropt.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropt.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

#### Beispiel 92

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 91 erhaltenen Harz-Lösung, 8 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätssteigerung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

#### Beispiel 93

Zu einer Lösung aus 20,1 Teilen m-TMI (ein Produkt der American Cyanamid Company, USA), 0,5 Teilen DABCO und 50 Teilen Methylglykolacetat wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 12 Teilen Hydroxypropylurethan in 25 Teilen Methylglykolacetat während 1 Stunde eingetropt. Das erhaltene Gemisch wird dann 2 Stunden bei 80°C gerührt. Vom Reaktionsgemisch wird anschließend im Vakuum (Dünnschichtverdampfer, 80°C, ca. 0,01 mbar) das Lösungsmittel entfernt. Als Rückstand verbleibt das Hydroxyurethanderivat des alpha-Methylstyrols.



## Beispiel 94

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 25 Teilen des gemäß Beispiel 93 hergestellten substituierten alpha-Methylstyrols, 20 Teilen Methylmethacrylat, 15 Teilen Styrol, 40 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt. Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 95

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 94 erhaltenen Harz-Lösung, 7 Teilen Epotuf EP 139 und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe, Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 96

Aus Methacrylchlorid und Hydroxyethylurethan,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , wird gemäß V. V. Mikheev et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 31 (1988) 42 das Urethanethylmethacrylat



erhalten.

20 Teile Methylethylketon und 20 Teile Butylacetat werden vermischt und unter Stickstoff-Begasung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch wird während 3 Stunden eine Lösung aus 20 Teilen des hergestellten Urethanethylmethacrylats,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$ , 15 Teilen Glycidylmethacrylat, 15 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 30 Teilen Butylacrylat und 20 Teilen Butylacetat eingetropft.

Aus einem zweiten Dosiergefäß wird gleichzeitig eine Lösung aus 1,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat in das siedende Reaktionsgemisch eingetropft.

Nach beendeter Zudosierung des Monomergemisches und des Initiators wird das Polymergemisch eine halbe Stunde am Sieden erhalten und danach während einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung aus 0,5 Teilen Trigonox C und 20 Teilen Butylacetat versetzt.

Die erhaltene Harzlösung wird eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt.

## Beispiel 97

Ein Gemisch aus 100 Teilen der gemäß Beispiel 96 erhaltenen Harzlösung und 0,5 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, hellgelbe Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 140°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 98

Ein Gemisch aus 5,3 Epiclon 725, 2,2 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 7,3 Teilen Methylglykolacetat und 0,18 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende klare, farblose Lösung ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil und zeigt keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Lösung auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiel 99

Ein Gemisch aus 11,4 Teilen Epotuf VN 6394, 1,5 Teilen Hydroxyethylcarbammat, 2,5 Teilen Wasser und 0,15 Teilen 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en wird durch Rühren homogenisiert. Die entstehende Emulsion zeigt bei Raumtemperatur über mehrere Wochen keine Viskositätserhöhung. Beim Erwärmen dieser Emulsion auf Temperaturen oberhalb 120°C bilden sich unlösliche und unschmelzbare Netzwerke.

## Beispiele 100 bis 197

Die wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische gemäß den vorstehenden Beispielen werden mittels eines Spiralarakels auf entfettete Stahlbleche aufgetragen und nach einer kurzen Abluftung (ca. 5—10 Min.) eingebrannt. In allen Fällen entstehen elastische und lösungsmittelbeständige Lacke.

Die Einbrennbedingungen und die gemessenen Werte der Pendelhärte nach König enthält Tabelle 1.

Tabelle 1

Beispiel	Harzgemisch gemäß Beispiel	Einbrennbedingungen Temperatur °C	Zeit Min	Pendelhärte s	
100	1	170	45	196	
101	2	170	30	136	
102	3	130	30	224	10
103	4	140	30	228	
104	5	120	30	188	
105	6	120	30	192	
106	7	180	20	178	
107	8	140	20	193	15
108	9	140	30	184	
109	10	160	30	133	
110	11	160	30	195	
111	12	160	30	188	
112	13	180	20	164	20
113	14	120	30	215	
114	15	180	30	146	
115	16	140	30	148	
116	17	140	30	139	
117	18	200	10	211	25
118	18	160	30	214	
119	18	140	30	215	
120	18	140	60	216	
121	19	140	30	214	
122	19	160	30	214	30
123	20	140	30	176	
124	21	160	30	232	
125	22	160	30	220	
126	23	160	30	165	
127	24	160	30	170	35
128	25	160	30	165	
129	26	140	30	182	
130	26	160	30	202	
131	27	140	30	186	
132	27	160	30	196	40
133	28	120	45	214	
134	28	140	30	182	
135	28	160	30	186	
136	31	160	30	182	
137	32	160	30	231	45
138	33	160	30	169	
139	34	160	30	196	
140	34	180	30	179	
141	34	200	20	182	
142	34	220	10	186	50
143	35	160	30	187	
144	35	180	30	174	
145	36	160	30	202	
146	36	180	30	183	
147	37	160	30	130	55
148	38	160	30	133	
149	39	140	30	191	
150	39	160	30	195	
151	40	140	30	155	
152	40	160	30	173	60
153	41	120	30	159	
154	41	140	30	179	
155	42	120	30	189	
156	42	140	30	182	
157	43	180	45	168	65
158	44	160	30	186	
159	45	180	60	144	
160	46	160	45	158	

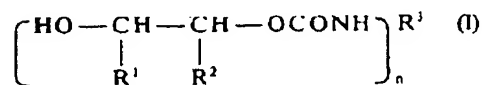
Tabelle 1 (Forts.)

	Beispiel	Harzgemisch gemäß Beispiel	Einbrennbedingungen Temperatur °C	Zeit Min	Pendelhärte s
5					
	161	47	160	30	213
	162	47	180	30	211
10	163	48	160	30	210
	164	49	140	30	204
	165	49	160	30	207
	166	50	160	45	152
	167	51	160	45	143
15	168	52	180	45	136
	169	53	180	45	151
	170	54	160	30	144
	171	55	140	30	189
	172	56	140	30	194
20	173	57	160	30	153
	174	58	180	30	176
	175	59	160	30	182
	176	60	180	30	164
	177	61	160	30	127
25	178	62	160	30	139
	179	63	140	30	145
	180	64	140	30	133
	181	65	140	30	178
	182	66	140	30	168
30	183	67	140	30	189
	184	68	140	30	161
	185	69	140	30	147
	186	70	180	45	174
	187	73	160	30	146
35	188	76	160	30	152
	189	79	160	30	168
	190	81	160	30	165
	191	83	160	30	141
	192	86	160	30	128
40	193	89	160	30	147
	194	92	160	30	152
	195	95	160	30	157
	196	97	160	30	132
	197	99	140	60	188

## Patentansprüche

## 1. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppe aufweist,  
b) mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel I,



wobei

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe,

R<sup>3</sup> — ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe oder einen zwei- oder dreiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,

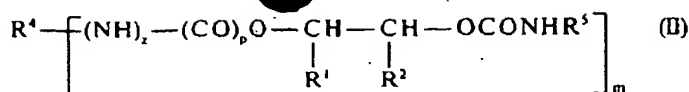
n — 1, 2 oder 3 bedeuten,

c) mindestens einem basischen Katalysator, und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

## 2. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

- a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,  
b) mindestens einer Carbamatverbindung der allgemeinen Formel II,



wobei

$R^1, R^2, R^5$  — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe,

$R^4$  — ein Wasserstoffatom, einen ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,

$p$  — 0 oder 1,

$z$  — 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß  $p \geq z$ ,

$m$  — 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

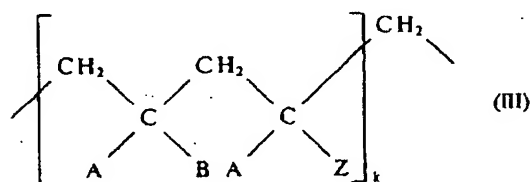
c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

3. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,

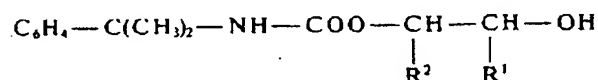
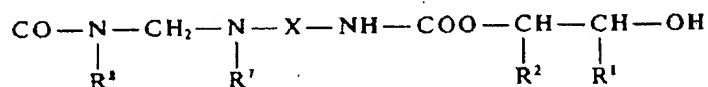
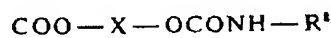
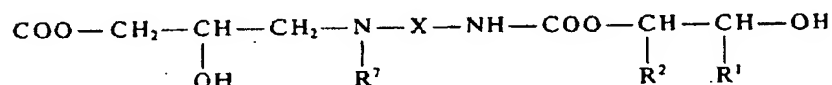
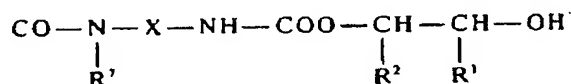
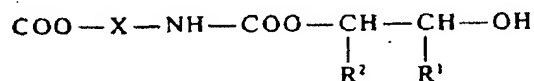
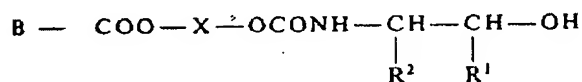
b) mindestens einem Acrylcopolymeren der allgemeinen Formel III mit mindestens zwei Carbamat-Gruppen pro Makromolekül im Durchschnitt,



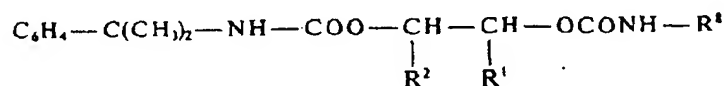
wobei

$A$  —  $R^6$ ,  $\text{COOR}^6$  oder  $\text{CH}_2\text{COOR}^6$ ,

$R^6$  — ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen,

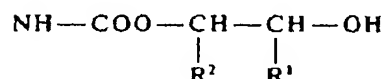


oder

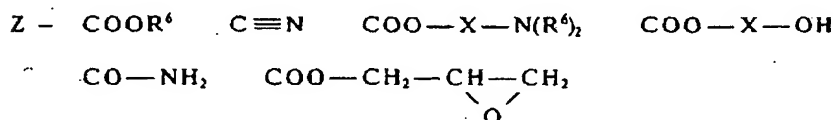


X — einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder etheraliphatischen Rest mit höchstens 20 Kohlenstoffatomen,

R<sup>7</sup> — ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit einer weiteren HO-Gruppe und/oder



R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> — ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Methylgruppe,



oder

gegebenenfalls alkylsubstituierte Phenylgruppen

k — 5 bis 200 bedeuten, und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorher angegebene Bedeutung haben,

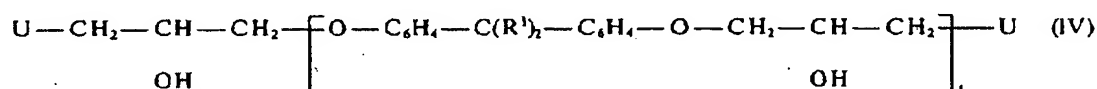
c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

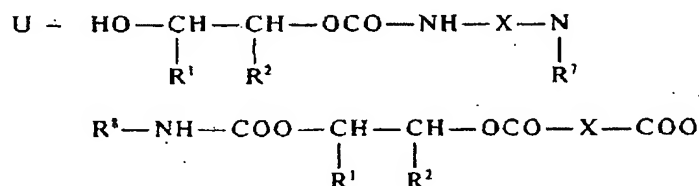
#### 4. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische aus

a) mindestens einer organischen Verbindung, die mindestens zwei Epoxidgruppen aufweist,

b) mindestens einem Polymeren der allgemeinen Formel IV,



wobei



oder

R<sup>8</sup>—NH—COO und

t — 2 bis 10 bedeuten, und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup> und X die vorher angegebene Bedeutung haben,

c) mindestens einem basischen Katalysator und mit oder ohne

d) weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

5. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Carbamatverbindung entsprechend b) um Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen mit gasförmigen oder gelösten Ammoniak handelt.

6. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Reaktionsprodukten aus der Umsetzung von 2-Oxo-1,3-dioxolanen mit gasförmigem oder gelöstem Ammoniak um

HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCONH<sub>2</sub>, HOCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCONH<sub>2</sub>,  
HOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OCONH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>OH)OCONH<sub>2</sub>,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCONH<sub>2</sub>

oder Gemische der genannten Verbindungen handelt.

7. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Epoxidverbindung entsprechend a) um

1. Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A, F oder S, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 2000,

2. Glycidylether polyfunktioneller aliphatischer Alkohole, wie Neopentylglycoldiglycidylether, Hexylenglycoldiglycidylether, Dimethylcyclohexandiolglycidylether, Glycerintriglycidylether, Trimethyl-

- Isopropantriglycidylether, Pentaerythrittriglycidylether, Pentarythrittetraglycidylether, Dibromneopentylglycidylether, Sorbitolglycidylether, Ricinusöltriglycidylether,
3. Glycidylether bi- oder polyfunktioneller Phenole, wie Resorcindiglycidylether, Brenzcatechindiglycidylether, Hydrochinondiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Bisphenol-S-diglycidylether, Epoxynovolake,
4. Glycidylester polyfunktioneller Carbonsäuren wie Diglycidyladipat, Diglycidylsebacat, Diglycidylphthalat,
5. aliphatische bzw. cycloaliphatische Epoxide wie Butadiendiepoxyd, Vinylcyclohexendiepoxyd, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-(3,4-epoxy)-cyclohexancarboxylat (Degacure K 126, Degussa),
6. Homo- oder Copolymerisate epoxidhaltiger Monomere wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Alkylmonoglycidylitaconat, Diglycidylitaconat, Alkylmonoglycidylmaleinat, Glycidylcrotonat, Butadienmonoepoxyd, Vinylcyclohexenepoxyd, Vinylstyrolepoxyd,
7. Triglycidylisocyanurat oder Polyglycidylisocyanurat,
8. Di- oder Triglycidylether oligomerer Di- bzw. Triole, wie Polyoxypentylendiglycidylether, Polyoxypentylentriglycidylether, Polytetramethylenoxiddiglycidylether,
9. aromatische Glycidylaminderivate wie Diglycidylanilin, Tetraglycidylanilin,
- oder Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen handelt.
8. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und b) im Molverhältnis Epoxid : Carbamat zwischen 20 : 1 und 1 : 20, vorteilhaft zwischen 5 : 1 und 1 : 5, vorzugsweise zwischen 3 : 1 und 1 : 3 und insbesondere zwischen 2 : 1 und 1 : 2 vorliegen.
9. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß diese Gemische in einem Lösungsmittel oder in einer Lösungsmittelmischung gelöst oder emulgiert vorliegen.
10. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogensubstituierte, Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Glykolmonoether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide oder Gemische von Verbindungen der genannten Substanzklassen eingesetzt werden.
11. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische einen Feststoffanteil zwischen 20 und 99 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 30 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 97 Gew.-% und insbesondere zwischen 60 und 95 Gew.-% aufweisen.
12. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische in Wasser
- vollständig gelöst,
  - vollständig emulgiert, oder
  - teilweise gelöst und teilweise emulgiert vorliegen.
13. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in fester Form vorliegenden und verarbeitbaren Reaktionsharzgemische einen Schmelzpunkt oder Erweichungsbereich von oberhalb 60°C aufweisen.
14. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch basische Katalysatoren, wie aliphatische, cycloaliphatische, arylaliphatische, aromatische oder heterocyclische tertiäre Amine, ihre quaternären Hydroxide oder Salze, Hydroxide oder Alkoholate der Alkalimetalle, Amidine, Guanidine, tertiäre Phosphane oder Gemische mehrerer Verbindungen aus den genannten Stoffklassen verwendet werden.
15. Wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch Katalysatoren, wie 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, 1,5-Diazabicyclo-(4,3,0)-non-5-en, 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-en, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 4-(Dimethylamino)-pyridin, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Cholin, Tetrabutylammoniumfluorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Triphenylphosphan, Tritolylphosphan oder Gemische mehrerer genannten Verbindungen eingesetzt werden.
16. Vernetzte, nicht mehr lösliche und nicht schmelzbare Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß wärmehärtbare Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 auf Temperaturen bis zu 300°C unter vorhergehender oder gleichzeitiger Formgebung erhitzt werden.
17. Vernetzte, chemikalienbeständige Beschichtungen dadurch gekennzeichnet, daß sie aus nach vorhergehender Auftragung auf die zu beschichtenden Objekte bei Temperaturen zwischen 80°C und 240°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 180°C, insbesondere zwischen 120°C und 160°C eingebrannten wärmehärtbaren Reaktionsharzgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 bestehen.
18. Verwendung der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlacke.
19. Verwendung der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Pulverlacken.
20. Verwendung der wärmehärtbaren Reaktionsharzgemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Autolacken, insbesondere von Autodecklacken.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**